

KATALYTISCHE ENTSCHWEFELUNG
PHENYLIERTER THIIRANE

Albert Pröbstl

Disbui. München

1987

KATALYTISCHE ENTSCHWEFELUNG

PHENYLIERTER THIIRANE

Dissertation

der Fakultät für Chemie und Pharmazie

der Ludwig - Maximilians - Universität

München

vorgelegt von

Albert Pröbstl

aus München

1987

1. Berichterstatter: Prof. Dr. R. Huisgen

2. Berichterstatter: Prof. Dr. R. Grashey

Der Fakultät eingereicht am 22.12.1987

Meinem Großonkel Albert,

der den geistigen Anstoß zum Chemie – Studium gab,

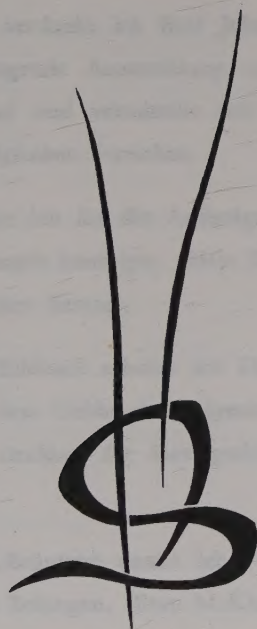
unserer Demokratie,

die diese Studienmöglichkeit bietet,

und meinen lieben Eltern,

die dieses Studium ermöglichten,

gewidmet.



Man muß sich der Idee
erlebend gegenüberstellen können;
sonst gerät man unter ihre Knechtschaft.

RUDOLF STEINER

Die vorliegende Arbeit wurde auf Vorschlag und unter Anleitung von

Herrn Professor Dr. Rolf Huisgen

am Institut für Organische Chemie der Universität München in der Zeit von November 1983 bis Dezember 1987 durchgeführt.

Meinem verehrten Lehrer verdanke ich fünf Jahre intensiven und spannenden Lernens. Seine überzeugende Ausstrahlung war wissenschaftlich und persönlich außerordentlich bildend und vermittelte mir viele Erfahrungen von präziser Vorgehensweise in mannigfachen Bereichen.

Herrn Prof. H.Nöth danke ich für die Anfertigung einer Röntgenstrukturanalyse, die wichtige Überlegungen bestätigte. Herr Dr. M.Heuschmann war in vielen Fragen ein stets hilfsbereiter Berater.

Meinem Freund Dr. K.Mühlbach schulde ich Dank für die Anfertigung von Spektren und Analysen auf dem Gebiet der Polymeren. Den Herrn H.Matuszczyk und C.Leyh bin ich dankbar für ihre geduldige Unterweisung am Computer.

Frau S.Voß und Frau G.Brüntrup danke ich für die Unterstützung in praktischen und organisatorischen Belangen. Frau M.Kluge, Sekretärin von Prof. Huisgen, war mir bei meiner Tätigkeit als Lehrstuhlassistent in vielfacher Weise behilflich.

Den Damen und Herren des physikalischen und mikroanalytischen Labors, vor allen Herrn Huber, Herrn Schulz und Herrn Seidl, danke ich für ihre sorgfältige Arbeit und stete Zuverlässigkeit.

Meine Forschungspraktikanten F.Huber, C.Herm und A.Zografidis lieferten wertvolle Beiträge zur Arbeit.

Bei allen Freunden und Kollegen im Labor und im Institut bedanke ich mich für die vielfältigen Erlebnisse und ihre Hilfsbereitschaft. Besonders hervorheben möchte ich Ursula Gruseck, Dr. F.Bronberger, R.Weinberger, J.Rapp und Dr. D.Boeckh, die an langen Meß - Abenden am NMR - Gerät mit der Stoppuhr halfen. Annette Mann danke ich für ihre Hilfe beim Tippen einer oft unleserlichen Vorlage.

Besonders danken möchte ich Bettina Roder für ihre gelungene Zeichnung am Beginn dieses Buches.

	Seite
1 Einleitung - Thiirane als Substanzklasse	1
2 Entschwefelung der Thiirane	3
2.1 Methoden und Reagentien	3
2.2 Qualitative Befunde der Literatur zur thermischen Entschwefelung	5
2.3 Kinetische Befunde	7
2.4 Weitere Schwefel - Extrusionen über Thiirane	11
2.5 Schwefel - Extrusionen aus anderen Verbindungsklassen	14
2.6 Problemstellung dieser Arbeit	18
3 Zur Darstellung phenylierter Thiirane	20
4 Thermische Entschwefelung von Arylthiiranen	22
4.1 Analytische Methoden und Geschwindigkeitsmessung	22
4.2 Kinetische Daten mit arylierten Thiiranen	24
4.3 Mechanistische Versuche zur S - Abgabe aus 2,2 - Diphenylthiiran (58)	29
5 Katalytische Entschwefelung von Triphenylthiiran (59)	34
5.1 Vorversuche	34
5.1.1 Analyse und Produktbestimmung	34
5.1.2 Nucleophile Agentien	35
5.1.3 Radikalische Initiation	36
5.2 Kinetische Versuche mit Natriumthiophenolat in [D ₆]DMSO	36
5.2.1 Messungen mit Thiophenolat - Konzentrationen bis 6 mol%	36
5.2.2 Messungen mit höherer Thiophenolat - Konzentration	42
5.2.3 Stoppversuche	45
5.2.4 Einfluß von Sauerstoff und Wasser	48
5.2.5 Lösungsmittelabhängigkeit	49
5.3 Kinetische Versuche mit anderen nucleophilen Agentien	50
5.3.1 Natriumtetrasulfid	50



5.3.2	Natriumsulfid	54
5.3.3	Piperidin	56
5.3.4	Andere Amine und Lösungsmittel	63
5.3.5	Weitere Nucleophile als Initiatoren	67
5.4	Radikale oder Radikalanionen als Zwischenstufen?	68
5.4.1	Farbeffekte, Literaturdiskussion	68
5.4.2	UV/VIS - Versuche	71
5.5	Polysulfid - Anionen als Zwischenstufen?	74
5.5.1	^1H - NMR - Versuche	74
5.5.2	Präparative Abfangversuche mit Methyljodid und 2,4 - Dinitrochlorbenzol	78
6	Versuche mit einigen Triarylthiiranen	80
6.1	Katalytische Entschwefelung von 2 - Aryl - 3,3 - diphenyl - thiiranen mit Natriumtetrasulfid, Natriumthiophenolat und Piperidin	80
6.1.1	2 - p - Chlorphenyl - 3,3 - diphenylthiiran (62)	81
6.1.2	2 - p - Cyanphenyl - 3,3 - diphenylthiiran (63)	82
6.1.3	2 - p - Nitrophenyl - 3,3 - diphenylthiiran (64)	83
6.1.4	2 - p - Methoxyphenyl - 3,3 - diphenylthiiran (65)	85
6.2	Nucleophile Katalyse trisubstituierten Triphenyl - thiiranen	86
6.3	Diskussion	87
6.3.1	Vergleich der Thiirane und der Katalysatoren	87
6.3.2	Versuch einer HAMMETT - Korrelation der k_2 - Konstanten	88
6.3.3	Vorstellungen zum Mechanismus	90
7	cis - 2,3 - Diphenylthiiran (56)	93
7.1	Produktanalyse	93
7.2	Struktur der 3,4,6,7 - Tetraphenyl - 1,2,5 - trithiepane	95

(76a/76b)

7.3	Kinetik der katalytischen Entschwefelung	100
7.3.1	Natriumthiophenolat	100
7.3.2	Natriumtetrasulfid und Natriumbenzylthiolat	104
7.3.3	Piperidin	105
7.3.4	Stoppversuche	108
7.4	Mechanismus der Trithiepan - Bildung	108
7.5	Röntgenstrukturanalyse des 3,4,6,7 - Tetraphenyl - 1,2,5 - trithiepan	119
7.6	Versuche mit cis - 2 - p - Fluorphenyl - 3 - phenylthiiran (57)	122
8	Einwirkung von Nucleophilen auf 2,2 - Diphenylthiiran (58)	124
8.1	Produkte	124
8.2	Kinetische Versuche	125
8.2.1	Natriumthiophenolat	125
8.2.2	Natriumtetrasulfid und Piperidin	127
9	Untersuchungen mit trans - 2,3 - Diphenylthiiran (55)	130
10	Styrolepisulfid (54)	132
11	Tetraphenylthiiran (60)	132
12	Nucleophile Katalyse: Konkurrenz von S - und C - Angriff	134

EXPERIMENTELLER TEIL

13	Allgemeines und Ausgangsmaterialien	137
14	Darstellung neuer Thiirane	142
15	Präparative Entschwefelungen und Produktanalyse	148
15.1	Schwefel - Titration	148
15.2	Entschwefelung von Thiiranen mit Nucleophilen	149
15.3	3,4,6,7 - Tetraphenyl - 1,2,5 - trithiepane aus cis - Stilbenepisulfid (56)	159

15.3.1	Isolierung, Trennung und Abbau	159
15.3.2	Präparative und NMR – Kontrollversuche zur Trithiepanbildung	164
15.3.3	Röntgenstrukturanalyse des Meso – Diastereomeren <u>7a</u>	167
15.3.4	Trithiepane aus cis – 2 – p – Fluorphenyl – 3 – phenylthiiran	168
16	Kinetische Versuche mit Triphenylthiiran	170
16.1	Natriumthiophenolat in [D ₆]DMSO	170
16.1.1	Versuchsdurchführung und Auswertung	170
16.1.2	Konzentrationsabhängigkeit	172
16.1.3	Stoppversuche	176
16.2	Natriumthiophenolat in Aceton	177
16.3	Natriumtetrasulfid und Natriumsulfid	179
16.4	Piperidin	182
16.4.1	Versuchsbeschreibung und Auswertung	182
16.4.2	Versuch mit Piperidin/Schwefel – Gemisch	182
16.4.3	Reaktion in Deuteriochloroform	184
16.5	Weitere Initiatoren	186
16.5.1	Azoisobutyronitril (Dibenzoylperoxid)	186
16.5.2	Reaktion mit Cyanid (Iodid, Rhodanid)	186
16.6	Eigenzerfall von <u>59</u> in DMSO	187
17	Kinetische Versuche mit substituierten Triphenylthiiranen	187
18	Kinetische Versuche mit cis – 2,3 – Diphenylthiiran (<u>56</u>)	192
19	Untersuchungen mit 2,2 – Diphenylthiiran (<u>58</u>)	199
19.1	Beispiel des Eigenzerfalls	199
19.2	Versuch der Hemmung mit 2,4 – Dinitrochlorbenzol	200
19.3	Nucleophile Katalyse mit Natriumthiophenolat und Piperidin	201
20	Entschwefelung von Tetraphenylthiiran (<u>60</u>)	203
21	Charakterisierung von Polysulfid – Anionen	205

21.1	UV – spektroskopische Versuche	205
21.2	^1H – NMR – Spektren von Abfangversuchen	206
21.3	Präparative Isolierung von Abfangprodukten	207

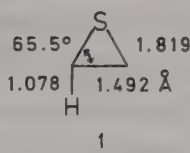
ZUSAMMENFASSUNG

LITERATUR

1 Einleitung – Thiirane als Substanzklasse

STAUDINGER und SIEGWART¹⁾ erhielten 1920 aus Thiobenzophenon und Diphenyldiazomethan das Tetraphenylthiiran; im gleichen Jahr wurde auch der Grundkörper (Ethylensulfid) bereitet. Seitdem wurde das Wissen über reaktive dreigliedrige Heterocyklen wie Oxirane, Aziridine und Thiirane beträchtlich erweitert. Die Chemie der Episulfide wurde in den letzten 30 Jahren intensiv untersucht; einen Überblick bietet die Monographie von ZOLLER²⁾.

Die Baeyer-Spannung hebt alle Dreiringsysteme auf ein hohes Energieniveau; mit Ringöffnung verbundene Reaktionen erhalten dadurch Triebkraft. Das Thiiran soll unter den Dreiring-Heterocyklen die kleinste Ringspannung aufweisen³⁾ (Thiiran 18.6 kcal/mol, Aziridin 23.0, Oxiran 28.0, Cyclopropan 27.5). Dennoch sind Thiirane und Oxirane vergleichbar reaktiv. Offensichtlich wird die kleinere Ringspannung von der geringeren Bindungsenergie C-S versus C-O kompensiert²⁾. Die C-S-Bindung ist schwächer polarisiert als die C-O-Bindung, was zu kleinerer Elektronendichte am S, verglichen mit O, führt. Daher sollten Thiirane am Heteroatom gegenüber Elektrophilen weniger reaktiv sein als Oxirane. Das Verhalten gegenüber Nucleophilen wird in etwa gleichwertig eingeschätzt. Die schwächere C-S-Bindung ermöglicht Thiiranen jedoch Reaktionen, die bei Oxiranen nicht auftreten: Thermische Entschwefelung unter Bildung von Alkenen.



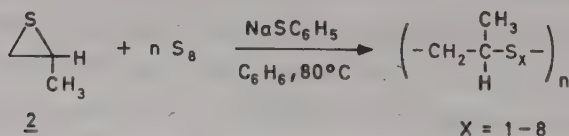
Gemäß Mikrowellenspektren⁴⁾ ist die C-C-Bindung des Thiirans (1) gegenüber der des Ethans (154 pm) verkürzt, besitzt also erhöhte Bindungs-

ordnung. UV - Spektren von Phenylthiiranen mit p - Substituenten zeigen Konjugation mit dem Thiiranring⁵⁾.

Der Thiiran - Wasserstoff kann vielfältig substituiert werden. Zahl und Art der Substituenten entscheiden über Stabilität und chemisches Verhalten der Thiirane.

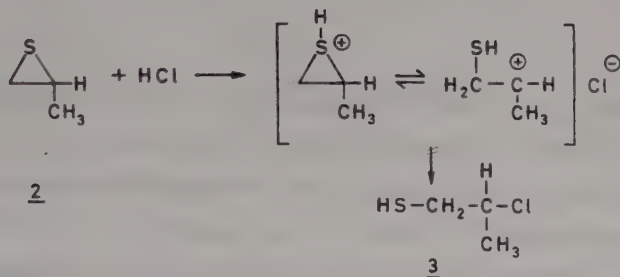
Die bestuntersuchte Reaktion der Thiirane ist die Ringöffnung durch Nucleophile. Der Angriff erfolgt regioselektiv am sterisch weniger gehinderten Ringkohlenstoff. Ausführlich beschrieben wurde die Mercaptoethylierung primärer und sekundärer Amine, vorzugsweise mit dem Grundkörper 1, unter Bildung von 2 - Aminoethanthiolen⁶⁾.

Viele Publikationen beschäftigen sich mit der Polymerisation von Episulfiden. Nucleophile⁷⁾ und anionische^{8,9)} Initiatoren werden als Starter bevorzugt; Säuren lösen kationische Reaktionsketten aus¹⁰⁾.



PENCZEK untersuchte die anionische Copolymerisation von 2 - Methylthiiran (2) und 2,2 - Dimethylthiiran mit elementarem Schwefel¹¹⁾, wobei kautschuk - elastische Makromoleküle entstehen. Thiophenolat als Starter oder die Spezies $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{S}_x^-$ greift das Thiiran - C - Atom an, wobei das neue Thiolation wieder mit S_8 reagiert und die anionische Kette fortsetzt; man erhält Copolymere mit Molekülmassen $> 10\,000$. Natriumthiophenolat soll S_8 und 2 etwa gleich rasch unter Ringöffnung angreifen. Dagegen soll thiophiler Ersatz am Schwefel linearer Polysulfide (Ausnahme Disulfide) schneller sein als an elementarem S_8 .

Durch schnelle Äquilibrierung stellt sich ein Mittelwert $\bar{x}$ der S - Kettenlänge ein. Die sterische Hinderung der Methylgruppen hat Einfluß auf das $\bar{x}$ der Schwefelblöcke. Das Copolymere aus 2 weist mit $\bar{x} = 5$ noch Monosulfidbrücken auf, die beim Analogon aus 2,2 - Dimethylthiiran schon ab $\bar{x} = 2.6$ nicht mehr nachweisbar sind (Laser - Raman - , NMR - Spektroskopie).

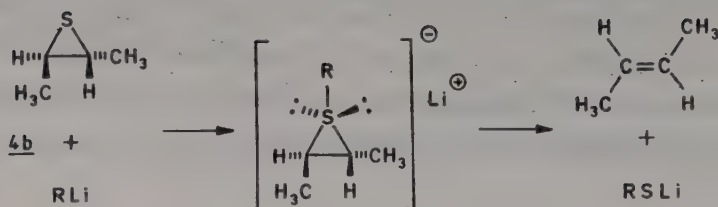


Elektrophile Ringöffnung kann zu Monomeren, Oligomeren oder Polymeren führen¹²⁾. Untersucht wurden Reaktionen mit Carbonsäuren, deren Derivaten sowie mit Halogenen. Die Mechanismen werden kontrovers diskutiert. So reagiert 2 mit HCl zum 2 - Chlorpropanthiol (3). Als Zwischenstufe wird ein Episulfonium - ion formuliert, das mit einem offenkettigen Carbenium - ion im Gleichgewicht stehen soll¹³⁾. Andere Elektrophile wie Triphenylmethylchlorid lösen dagegen Polymerisation aus¹⁴⁾.

2 Entschwefelung der Thiirane

2.1 Methoden und Reagentien

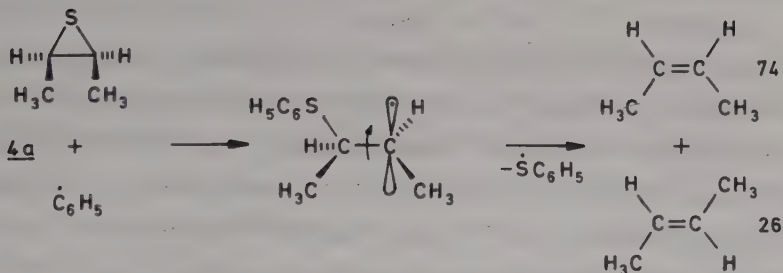
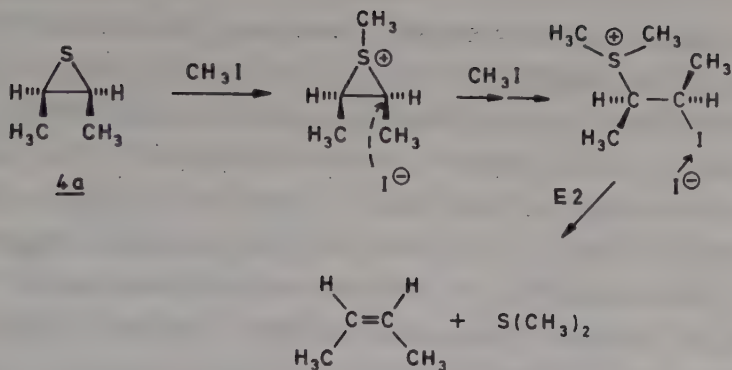
Die Entfernung des Heteroatoms aus Thiiranen ist eine Reaktion, die bei anderen Dreiring - Heterocyclen nicht bekannt ist. Die Entschwefelung von Thiiranen zu Olefinen mit Phosphor(III) - Reagentien oder lithiumorganischen Verbindungen ist eine gut untersuchte, präparativ wertvolle Reaktion. Die thermische Entschwefelung wurde dagegen meist nur qualitativ beschrieben.



TROST und ZIMAN¹⁵⁾ entschwefelten trans-2,3-Dimethylthiiran (4b) mit n-Butyllithium und fanden Konfigurationserhaltung ($\pm 0.1\%$); auch die Entschwefelung des cis-Isomeren 4a mit Triethylphosphit erwies sich als $>99 \pm 0.5\%$ stereospezifisch¹⁶⁾. TROST et al. postulierten eine Zwischenstufe mit trigonal-bipyramidaler Konfiguration am Schwefel; die Eliminierung von RSLi findet in einer konzertierten cheletropen Reaktion statt. In der Regel wurde bei präparativen Entschwefelungen das Nucleophil im Überschuß eingesetzt. Schon 1931 war A. SCHÖNBERG et al. die Entschwefelung mit Phenyllithium bekannt^{17a)}. BORDWELL et al. erhielten bei der Behandlung von Propylenepisulfid (2) mit 2-3 Äquivalenten Phenyllithium Propen und 81% Thiophenol^{17b)}.

Schwächere Nucleophile wie Amine oder Thiole erwiesen sich zur Entschwefelung nicht geeignet. Bei aliphatischen Thiiranen greift das Nucleophil oft ausschließlich an den C-Atomen an und führt zu Polymeren und/oder 2-Mercaptoethylierung⁶⁾.

Als elektrophiles Entschwefelungsreagens wurde Methyljodid untersucht. HELMKAMP und PETTIT¹⁸⁾ behandelten 4a und 4b mit überschüssigem CH₃I in siedendem Aceton und beobachteten $>97\%$ Retention im gebildeten 2-Buten. Die Retention kommt durch eine Inversion und trans-Eliminierung zustande. Der Mechanismus wurde durch Isolierung des ringgeöffneten Sulfoniumsalzes



gestützt. Iodid wirkte katalytisch.

Auch Radikale¹⁹⁾, Carbene²⁰⁾ oder Licht²⁾ können eine Entschwefelung bewirken. SHEVLIN et al.¹⁹⁾ erzeugten Phenylradikale aus Phenylazotriphenylmethan in Gegenwart von 4a und erhielten neben cis- auch trans-2-Buten. Als Zwischenstufe ist ein offenkettiges Radikal wahrscheinlich, in dem Rotation um die zentrale C-C-Bindung erfolgen kann.

2.2 Qualitative Befunde der Literatur zur thermischen Entschwefelung

Obwohl die rein thermische Spaltung von Thiiranen in Olefine und S_8 lange bekannt ist, liegen mit Ausnahme weniger unten erwähnter Publikationen

keine kinetischen oder mechanistischen Studien vor. Ein Sammelreferat von FOKIN und KOLOMIETS⁶⁾ stellt nur qualitativ fest, daß elektronen-anziehende Substituenten die Schwefelabspaltung aus Thiiranen beschleunigen. Die Anwesenheit mehrerer aromatischer Kerne oder COR, COOH, COOR, CN, Cl fördern die Schwefelabgabe, wobei Phenyl-, Cyan- und Ester-gruppen besonders effektiv sein sollen²¹⁾. Schon eine Cyangruppe beispielsweise soll bewirken, daß das Thiiran spontan Schwefel verliert und sofort das Olefin liefert²²⁾. Tetraphenylthiiran soll leichter S₈ abgeben als Phenylthiiran, was nicht zutrifft; Tetraphenylthiiran verliert erst in der Schmelze bei 175°C Schwefel¹⁾. Dagegen erfolgte der Zerfall des Styrolsulfids schon bei der Destillation bei 87-88°C/4 Torr "occasionally"²³⁾. Das 1,1-Diphenyl-2,2-dichlorthiiran soll in 2h bei 100°C seinen Schwefel vollständig abgeben¹⁾, während die S-Eliminierung aus Tetrachlorthiiran bei 130°C von teilweiser Polymerisation begleitet ist²⁴⁾. Das 2,2-Dichlorthiiran-3-spiro-9'-fluoren soll schon im Kristall bei 20°C den Schwefel abgeben¹⁾. Nach MIDDLETON et al. verlor das bei -30°C bereitete 1,1-Difluorthiiran schon bei 0°C den Schwefel²⁵⁾. Auch beim Thiiran aus Thiofenchon und Dimethyldiazomethan wurde thermische S-Abspaltung beobachtet²⁶⁾. BUSHBY und POLLARD²⁷⁾ beschrieben Schwefelabspaltung aus sterisch behinderten Spirothiiranen bei erhöhten Temperaturen. Bessere Ausbeuten und saubereren Ablauf erbrachte jedoch Entschwefelung mit Ph₃P und (CH₃O)₃P.

Für den spontanen Schwefelverlust alkylierter Thiirane gibt es nur wenige Beispiele. 1-Hexylthiiran erbrachte nach 5h bei 140°C 8% 1-Octen²⁸⁾. Auch für 1-Acylthiomethylthiiran wurde thermische Olefinbildung beschrieben²⁹⁾. Reines cis- und trans-1,2-Divinylthiiran sollen bei 0°C mehrere Wochen haltbar sein, während in unreinem Zustand rasche S-Abgabe erfolgt³⁰⁾.

Auf KALWINSCH und LI im Münchner Arbeitskreis gingen Beobach-

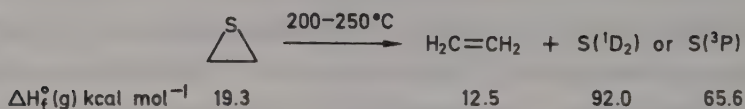
tungen zurück, die zu meiner Beschäftigung mit dieser Reaktion führten. Der 2,2 - Diphenylthiiran - 3 - carbonsäure - methylester wurde in 4h bei 50°C erzeugt und war analysenrein; nach 12h bei 60°C war er vollständig in 3,3 - Diphenylacrylsäure - methylester und Schwefel zerfallen³¹⁾; auch die Chromatographie an Silicagel bei 20°C war mit Entschwefelung verbunden³²⁾. 2,2 - Diphenylthiiran zerfiel in CDCl_3 bei Raumtemperatur mit geschätzter Halbwertszeit von 16h in 1,1 - Diphenylethylen und S_8 ^{33a)}. 3 - Methyl - 2,2 - diphenylthiiran verlor die Hälfte des Schwefels in ca. 400 h bei 20°C; der Zerfall folgte jedoch nicht der 1.Ordnung^{33b)}. Triphenylthiiran eliminierte S_8 bei 20°C meist sehr langsam, manchmal jedoch rasch, und ging in Triphenylethylen über^{33c)}.

2.3 Kinetische Befunde

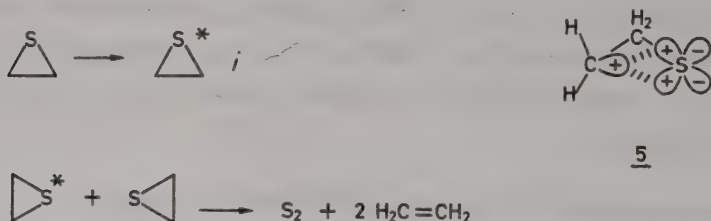
Die kinetische Untersuchung einer Reaktion setzt Kenntnis der Stöchiometrie voraus. Im Fall der thermischen oder induzierten Entschwefelung zeigt schon die Literatur ein Problem: Welcher Natur sind die beteiligten Schwefelspezies im Zuge der Gesamtreaktion, die erst als Endprodukt S_8 liefern? Die Autoren verwenden Symbole wie $1/8 \text{ S}_8$ oder $[\text{S}]$, da über die eigentlichen S - Zwischenstufen keine Klarheit besteht. Außer S_8 vorstellbar sind atomarer Schwefel, S_x - Radikale, - Anionen oder - Kationen, sowie anionische oder kationische Oligosulfid - Radikationen. Vielleicht hat diese Unsicherheit viele Bearbeiter von der mechanistischen Untersuchung der thermischen Thiiran - Entschwefelung abgehalten.

In glänzenden Arbeiten hat sich O.P.STRAUSZ mit Reaktionen des atomaren Schwefels in der Gasphase befaßt. Die Photolyse des Kohlenoxysulfids diente der Erzeugung des Singulett - und Triplett - S - Atoms, $\text{S}(^1\text{D}_2)$ und $\text{S}(^3\text{P}_2)$. Beide Spezies vereinigen sich stereospezifisch mit Olefinen unter Thiiranbildung; eine Beschleunigung der Cycloaddition durch elektronen - liefernde Methylgruppen wurde in Konkurrenzversuchen festgestellt³⁴⁾.

Ist eine Thermolyse in Olefine + S-Atom wahrscheinlich? Die Ablösung des S-Atoms im niedrigsten Singulettzustand, $S(^1D_2)$, wäre mit 85 kcal mol^{-1} endotherm, die des Triplett-Grundzustandes, $S(^3P_2)$, mit 59 kcal mol^{-1} ^{34,35}.



Die Thiiran-Thermolyse in der Gasphase unterhalb 250°C , von STRAUSZ et al. in einer Kurzmitteilung 1968 beschrieben³⁶, folgt der ersten Ordnung und liefert Ethylen mit $k(225^\circ\text{C}) = 3.7 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ sowie $E_a = 40.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ und $\Delta S^\ddagger = -2.5 \text{ e.u.}$ Da die Aktivierungsenergie beachtlich unterhalb der Reaktionsenthalpie obiger Gleichung liegt, wurde die Bildung des elektrophilen Anregungszustandes 5 im geschwindigkeitsbestimmenden Akt vermutet; 5 soll alsdann mit einer zweiten Thiiranmolekel reagieren. Die Reaktionsenthalpie des Zerfalls von 2 Thiiran in 2 Ethylen + S_2 beträgt nur noch $+17 \text{ kcal}$; die weitere Aggregation des S_2 zu S_8 würde ΔH auf die negative Seite bringen ($-6.8 \text{ kcal mol}^{-1}$).



STRAUSZ et al.³⁷) sahen im angeregten Thiiran ein π -Thiatri-methylen 5. Der CCS-Winkel wurde zu 110° berechnet und eine hohe Rotationsbarriere von 24 kcal mol^{-1} soll die Konfigurationsstabilität bei Additionen von $\text{S}(^3P)$ an Olefine erklären. Der Mechanismus birgt einen schweren Widerspruch. Die rascheste Reaktion der Trimethylene, d.i. der thermisch oder photochemisch

ringgeöffneten Cyclopropane, ist die Recyclisierung. Es gibt keinen Grund, die Ringöffnung des Thiirans als irreversibel zu betrachten. Würde aber das "angeregte Thiiran" aus einem Gleichgewicht vom kalten Thiiran abgefangen, dann müßte die Thiiran - Thermolyse der zweiten Ordnung gehorchen; die erste Ordnung wurde beobachtet.

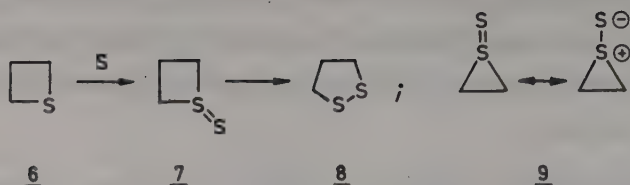
Die Existenz der S_2 - Spezies - unabhängig von obiger Thermolyse - ist gesichert³⁸⁾. S_2 soll zunächst in einem angeregten Singulettzustand S_2 ($^1\Delta_g$ oder $^1\Sigma_g^+$) entstehen. Triplett - S_2 ($^3\Sigma_g^-$) bietet den elektronischen Grundzustand; es verschwindet hauptsächlich durch Dimerisierung zu S_4 ; letztlich soll S_8 aus solchen Diradikalspezies gebildet werden. Die Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung der S_2 - Dimerisierung wurde zu $1.0 - 2.6 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bestimmt.



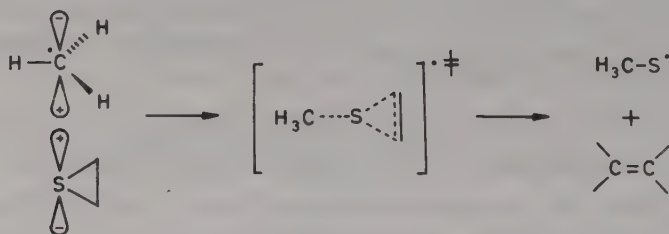
$$\Delta H = -42.6 \text{ kcal mol}^{-1}$$

Nach STRAUZ et al.³⁹⁾ löst das Triplett - S - Atom eine rasche Desulfurierung des Thiirans aus. Diese Reaktion ist spin- und orbitalsymmetrisch erlaubt und vollzieht sich mit $k_2 = 3.0 \pm 0.7 \cdot 10^{11} \text{ ml mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$; in einer neuen Studie³⁸⁾ wurde $k_2 = 1.4 \pm 0.2 \cdot 10^{13} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bei 25°C angegeben. STRAUZ et al.³⁸⁾ untersuchten auch die $S(^3P)$ -induzierte Entschwefelung des Methylthiirans (2, $k_2 = 2.7 \pm 0.3 \cdot 10^{13} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) und des trans-2,3 - Dimethylthiirans (4b, $k_2 = 4.0 \pm 0.2 \cdot 10^{13} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$).

Eine neue Arbeit von STRAUZ⁴⁰⁾ untersuchte die Wirkung von $S(^3P)$ auf Thietan (6) und Dimethylsulfid, wobei sich unter Schwefelininsertion 1,2 - Dithiolan (8) und Dimethyldisulfid bildeten. Die Addition des atomaren S soll zunächst die langgesuchten Thiosulfoxide 7 ergeben, die sich dann in die Disulfide

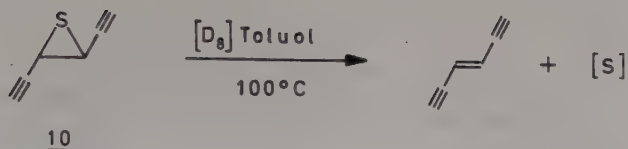


umlagern. Nichts spricht gegen die entsprechenden Thiiran - thiosulfoxide 9; an die Stelle der Umlagerung tritt die hier mögliche cheletrope Eliminierung.



Dagegen erwies sich die Entschwefelung von Thiiranan mit Radikalen um Größenordnungen langsamer⁴¹⁾. Das Methylradikal ergab mit 1 temperaturabhängig $\log k_2 = 10.85 \pm 0.48 - 6700 \pm 800/RT$ $\text{ml mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ (beispielsweise $k_2(120^\circ\text{C}) = 5.21 \cdot 10^{-3} \text{ ml mol}^{-1} \text{s}^{-1}$) und für das Radikal $\cdot\text{SCH}_3$ wird ein Näherungswert angegeben, der noch beträchtlich kleiner ist: $\log k_2 \approx 11.5 - 8800/RT$. STRAUSZ et al. schlugen einen konzertierten Mechanismus vor, bei dem das p-Orbital des Radikals mit dem nichtbindenden 3p-Orbital des Schwefelatoms über einen symmetrischen Übergangszustand reagiert.

Nach VOLLHARDT und BERGMANN⁴²⁾ vollzog sich der thermische Zerfall von cis- und trans-1,2-Diethynylthiiran (10) in $[\text{D}_8]$ Toluol bei 100°C mit $>90\%$ Retention. Im Verlauf der Reaktion soll die Ordnung von zweiter nach erster wechseln. Für das cis-Thiiran wurden $k_2 = 1.03 \cdot 10^{-5} \text{ M}^{-1} \text{s}^{-1}$, $k_1 = 1.03 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, für das trans-Isomere $k_2 = 3.9 \cdot 10^{-5} \text{ M}^{-1} \text{s}^{-1}$, $k_1 =$



$1.18 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ angegeben; die Autoren fanden dies mit der einfachen cheletropen Eliminierung eines S-Atoms unvereinbar.

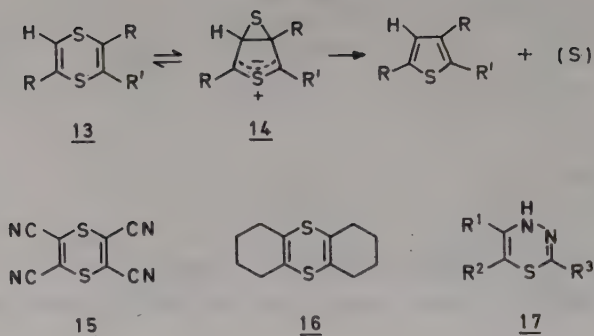
LUTZ und BIELLMANN⁴³⁾ untersuchten jüngst UV-spektroskopisch den Zerfall des Spirothiirans 11 in Dekalin zu 12 und $[S]$. Für $102^\circ C$ wurden je nach Thiirankonzentration (!) Konstanten 1.Ordnung von $5.0 - 10.0 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ angegeben. Anschließend wurde jedoch die Reaktionsordnung in Frage gestellt und ein konzertierter Mechanismus angezweifelt, aber keine sinnvolle Alternative geboten.

Die schönen Arbeiten von STRAUSZ et al. lassen den Schluß zu, daß die Addition von atomarem Schwefel an Olefine sowohl thermodynamisch als auch kinetisch sehr günstig ist und eine Spaltung von Thiiranen in Olefin und atomaren Schwefel ausschließt.

2.4 Weitere Schwefel - Extrusionen über Thiirane

Schwefelabspaltungen werden synthetisch genutzt. Gemeinsam ist allen Untersuchungen, daß über das Schicksal des Schwefels wenig ausgesagt wurde. Einige Schwefel - Eliminierungen lassen sich über Thiiran - Zwischenstufen erklä-

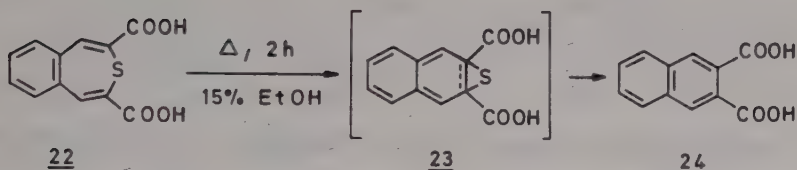
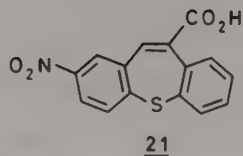
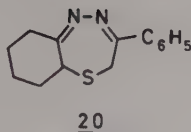
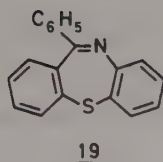
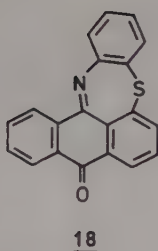
ren.



Mehrere Beispiele gibt es für S-Abgabe aus 1,4-Dithiinen 13, die zu Thiophenen führt. Die Leichtigkeit des S-Austritts hängt von den Substituenten ab. Für $R = \text{Ph}$, $R' = \text{H}$ benötigt die Pyrolyse 190°C , für $R = \text{Ph}$, $R' = \text{CHO}$ genügen 100°C ^{44,45}). Die Zwischenstufe 14 ist ein Thiocarbonyl-ylid, das aus einer 1,5-Elektrocyclisierung vom Pentadienyl-anion-Typ hervorgeht. Tetracyanthiophen ist bei 200°C aus 15 darstellbar ⁴⁶). Dagegen mußte das Octahydrothianthren 16 in siedendem Diethylphthalat (300°C) 20 min rückflußgekocht werden; Cu-Bronze wurde oft als Schwefelakzeptor zugesetzt ⁴⁷).

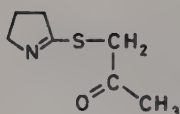
1,3,4-Thiadiazine 17 können bei Erhitzen unter Säurekatalyse in Pyrazole übergehen ^{48,49}). S-Extrusion wurde durch Elektronen-Donoren in 2-Stellung ($R^3 = \text{SR}'$, NH_2) und Elektronen-Akzeptoren in 6-Stellung ($R^2 = \text{COOEt}$) begünstigt.

Analoge Entschwefelungen über Thiiran-Zwischenstufen wurden ausgehend von Thiopinen, Thiazepinen und Thiadiazepinen, 18 - 21, formuliert ⁵⁰⁻⁵²). Die Umsetzungen wurden bei 300°C in Gegenwart von Kupferbronze vorgenommen, 20 entschwefelte in siedendem Ethylenglykol. Hier geht eine Elektrocyclisierung des Hexatrien-Typs dem Schwefelverlust voraus.

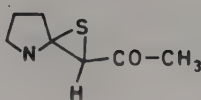


4,5-Benzothiepine entschweifeln unter milderen Bedingungen. Die 1,7-Dicarbonsäure 22 ging bei 2 - stdg. Kochen in 15 - proz. Ethanol in Naphthalin - 2,3 - dicarbonsäure (24) über⁵³⁾. Vom Valenztautomer 23 aus soll Aromatisierung die Triebkraft für die Schwefelextrusion darstellen. Die Autoren vermuten, daß Doppelbindungen in Allylstellung die S - Abgabe erleichtern. Allylstellung soll auch ein Grund für die "leichte" S - Eliminierung von Arylthiiranen sein, da ein konjugiertes Olefin entsteht⁵⁴⁾.

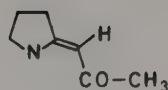
"Sulfidkontraktionen via alkylierende Kupplung" beschrieben ESCHENMOSER et al.⁵⁶⁾. γ - Butyrothiolactam liefert mit Bromaceton das S - Alkylierungsprodukt 25, das basenkatalysiert das bicyclische Thiiran 26 ergibt; letzteres erleidet mit Triphenylphosphin Entschwefelung unter Bildung des Enamins 27. Bei der Reaktion, deren Schlüsselschritt schon viel früher von KNOTT⁵⁷⁾ entdeckt wurde, soll "potentiell atomarer Schwefel auf einen thiophilen Akzeptor übertragen werden". In einzelnen Fällen trat aber auch "spontane Selbstentschwefelung von



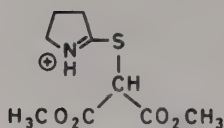
25



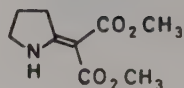
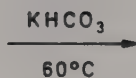
26



27



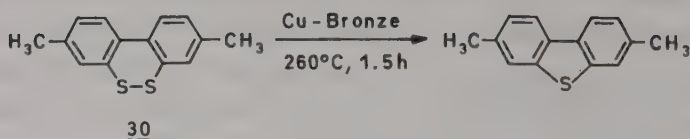
28



29

S - überbrückten Zwischenstufen" auf; der Übergang 28 → 29 vollzog sich schon mit KHCO_3 bei 60°C .

2.5 Schwefel - Extrusionen aus anderen Verbindungsklassen



30

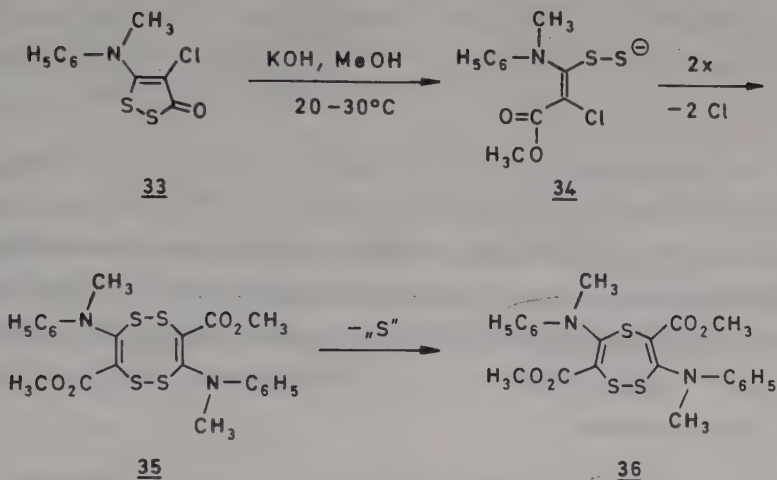


31

32

Mehrere Sammelreferate berichten über Schwefelextrusionen⁵⁸⁻⁶⁰). Hier seien nur wenige Typen angeführt. o-Dithiine wie 30 ergeben unter drastischen Bedingungen Thiophene⁶¹). Pyrolyse von Tetrahydro-1,2,5-thiadiazin-6-thi-

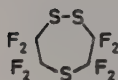
onen 31 eröffnet einen Weg zu cyclischen Thioharnstoffen 32 ⁶²).



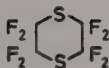
Über ein Entschwefelungsprodukt, das auch für diese Arbeit interessant ist, berichtete BOBERG ⁶³). Behandelt man 33 mit KOH in Methanol, wurde 36 zu 93% erhalten. Dabei soll das Dithiolat - anion 34 unter nucleophiler Substitution 35 liefern und unter "S" - Abgabe zu 36 abreagieren. Schwefel soll atomar austreten, was jedoch auch hier angezweifelt werden darf.

KRESPAN und BRASEN stellten aus Tetrafluorethylen und Schwefel das Perfluor - 1,2,5 - trithiepan (37) dar, das bei 300°C S abgab und in das Perfluor - 1,4 - dithian (38) überging ⁶⁴).

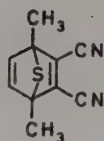
Thiophen ist als schlechtes Dien für Diels - Alder - Reaktionen bekannt ⁶⁵). Dicyanacetylen vermag mit 2,5 - Dimethylthiophen zum 2,3 - Dicyan - 1,4 - dimethylbenzol (40) bei 100°C zu reagieren ⁶⁶). In welcher Form S aus der schwefel - überbrückten Zwischenstufe 39 austritt, wurde nicht geklärt.



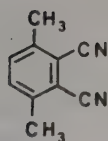
37



38



39

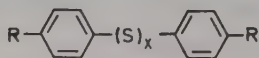


40

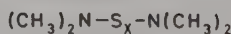
Eine Fülle von Befunden ist über Schwefelung und Entschwefelung von Polysulfiden bekannt. Lange Zeit war unklar, ob Polysulfide linear oder verzweigt sind. Einen Überblick bietet ein Review - Artikel von KUTNEY und TURNBULL⁶⁷⁾. Labile Trithiiran - $\begin{array}{c} \text{S}-\text{S} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{S} \end{array}$, Thiosulfoxid - $\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{S}=\text{S} \end{array}$ oder Dithiosulfon - Strukturelemente

$\begin{array}{c} | \\ \text{S}=\text{S}=\text{S} \\ | \end{array}$ sollten S - Abspaltungen erklären. Die Röntgenstrukturanalyse

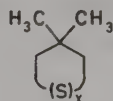
vieler dieser Verbindungen zeigte jedoch nur lineare Polysulfidketten. Thiosulfoxid - Strukturen wurden nur in ganz seltenen Fällen belegt⁶⁷⁾.



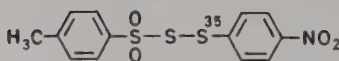
41



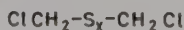
42



43



44



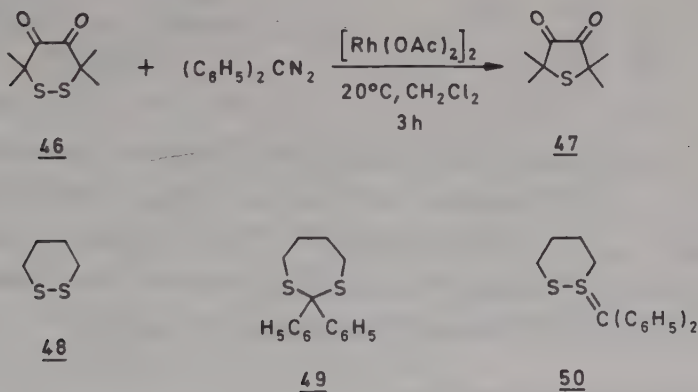
45

Besonders S - reiche Polysulfide neigen dazu - vor allem bei Erwärmen - S abzugeben oder zu disproportionieren⁶⁸⁾.

4,4' - Disubstituierte Diaryltetrasulfide 41, x = 4, geben S leichter ab, wenn

R elektronenschiebend ist⁶⁹⁾, wobei Trisulfide 41, $x=3$, recht stabil sind. Bis-(dimethyl)aminotetrasulfan (42, $x=4$) ist eine gelbe viskose Flüssigkeit, die bei der Destillation bei 150°C/12 Torr Schwefel abgibt und ins Trisulfid 42, $x=3$ übergeht⁷⁰⁾. Das Trithian 43, $x=3$, ergab mit Kupferpulver in siedendem Toluol das Dithiolan 43, $x=2$ ⁷¹⁾.

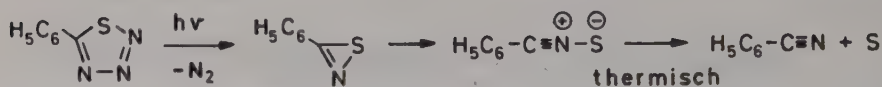
HARPP und Mitarbeiter untersuchten die S-Eliminierung aus dem Sulfen-sulfonthioanhydrid 44⁷²⁾. ³⁵S-Markierung ergab, daß der zentrale Schwefel (in atomarer Form !) austreten soll. Die Entschwefelung von Di- oder Polysulfiden mit Reagenzien wie Aminophosphanen wurde in mehreren Arbeiten geprüft^{73,74)}. Das Pentasulfid 45 soll bei Wasserdampfdestillation in das entsprechende Trisulfid und ein höheres Polysulfid übergehen⁷⁵⁾.



Ein Beispiel für den Übergang eines cyclischen Disulfids in ein Sulfid, 46 → 47, bietet eine Arbeit von ANDO und Mitarbeitern⁷⁶⁾. Dagegen ergab das unsubstituierte Disulfid 48 mit Diphenyldiazomethan das 2,2-Diphenyl-1,3-dithiepan (49); das Carben-Addukt 50 dürfte Zwischenstufe sein.

Meist haben sich die Autoren damit begnügt, die eliminierte Spezies als [S]

o.ä. zu kennzeichnen. A. HOLM et al. bestrahlten 5-Phenyl-1,2,3,4-thiatriazol und andere Substrate in der Matrix und gewannen Anhaltspunkte für das Auftreten des Benzonitril-N-sulfids^{77a)}. Später bereitete die dänische Arbeitsgruppe durch Blitzphotolyse bei 22°C Lösungen von Benzonitril-N-sulfid in Ethanol; der thermische Zerfall in Benzonitril und S-Atom soll in verdünnter Lösung der ersten Ordnung mit $t_{1/2} = 0.22$ ms folgen, obwohl nach quantenmechanischen Rechnungen die Spaltung $\text{HCNS} \rightarrow \text{HCN} + \text{S}(^1\text{D})$ mit ca. 24 kcal mol^{-1} endotherm ist^{77b)}. Auch beim komplexen thermischen Zerfall der Arylthiatriazole soll nach HOLM et al. das S-Atom auftreten, obwohl dessen Abfangen mit C-H oder C=C-Bindungen nicht gelang^{77c)}.



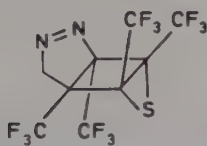
Bei der Photolyse obigen Thiatriazols in Cyclohexen wiesen OKAZAKI et al. 8-11% Cyclohexensulfid nach; das seinerseits selbst photolabile Abfangprodukt könnte zu 25-30% auftreten⁷⁸⁾. Bei der Thermolyse wurde Cyclohexensulfid nicht beobachtet, was die japan. Autoren auf "low excess energy of the sulfur atoms" zurückführen. Größte Skepsis ist angebracht.

2.6 Problemstellung dieser Arbeit

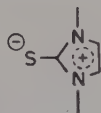
Meine Aufgabe war es, den Mechanismus der spontanen Schwefel-Abspaltung aus Thiiränen zu erkunden. Das Fehlen systematischer Arbeiten veranlaßt mich, von einem vergessenen Reaktionsweg zu sprechen. FOKIN und KOLOMIETS⁶⁾ behaupten in ihrem Sammelartikel: "Bedingungen, die nucleophile Schwefel-Eliminierung fördern (zum Beispiel unpolare Lösungsmittel) und die Ähnlichkeit pyrolytischer und nucleophiler Schwefeeliminierungen deuten auf

einen homolytischen Mechanismus." Qualitativen Befunden entsprechend sollen elektronen - ziehende Substituenten am Thiiran die S - Abspaltung beschleunigen.

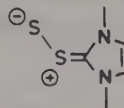
Die oben aufgezeigten Unklarheiten über Thermolabilität phenylierter Thiirane sollten durch eine vergleichende Untersuchung beseitigt werden. Fördern elektronen - anziehende oder - liefernde Phenylsubstituenten die Schwefelabgabe aus Thiiranen? Am Modell Triphenylthiiran wurden solche Einflüsse geprüft. Als sicher darf gelten, daß die thermische Schwefel - Abgabe aus substituierten Thiiranen nicht über die Freisetzung von S - Atomen abläuft.



51



52

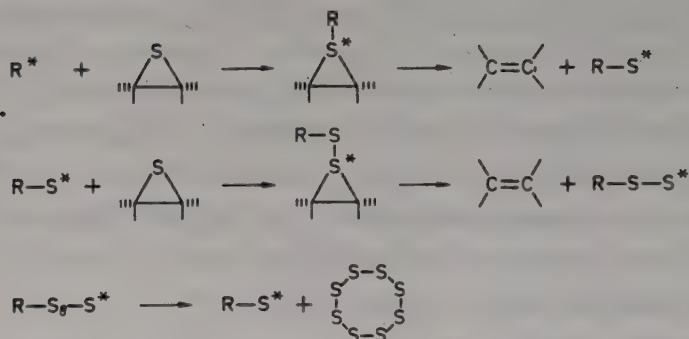


53

Die mangelnde Reproduzierbarkeit deutet auf Phänomene der Initiation und Inhibition. Hinweise auf eine Katalyse der Entschwefelung des sehr instabilen tricyclischen Thiirans 51 fanden JANULIS und ARDUENGO⁷⁹). 1 - Stdg. Behandlung von 51 mit 1.5 mol% N,N - Dimethylimidazol - 2 - thion (52) in Ether bei 25°C ergab das entsprechende Cyclobuten - Derivat ohne N₂ - Abspaltung. 52 soll dabei in das Thiocarbonylsulfid 53 übergehen, das dann in unbekannten Reaktionen zu S₈ und 52 weiterreagiert.

ALPER und CALET⁸⁰) fanden im [Rh(CO)₂Cl]₂ einen wirksamen Katalysator für die Entschwefelung arylierter und alkylierter Thiirane. Dabei wurde unter 20 at CO - Druck gearbeitet; das Kohlenoxid fing den Schwefel unter Bildung von COS ab.

Bisher wurde kein Mechanismus formuliert, der das Schicksal des austretenden Schwefels angemessen berücksichtigt. HUISGEN schlug obiges Reaktions-



R^* : Radical $\text{R}^\cdot$ or Anion R^- ?

schema vor. Eine katalytische Spezies R^* lagert sich einleitend an den Thiiran-Schwefel an, worauf sich eine cheletrope Eliminierung – eine pericyclische Reaktion – unter Bildung von Olefin und R-S^* anschließt. Letzteres greift "thiophil" ein weiteres Thiiran an. Die Schwefelkette wächst, bis in einer intramolekularen Reaktion Cyclooctaschwefel abgespalten und R-S^* regeneriert wird. Der Stern soll andeuten, daß das Kettenende anionisch oder radikalisch sein kann.

An phenylierten Thiiranan als Modellen wurde untersucht, ob und welche Reagentien R als Katalysatoren oder Initiatoren fungieren können. Die Modelle mußten so gewählt werden, daß sowohl Beschleunigung als auch Hemmung des Eigenzerfalls meßbar waren. Zusätzlich wurde darauf geachtet, daß die Zerfallsreaktionen unter Ausschluß von Licht stattfanden; die Photolyse von Thiirananen ist bekannt⁸¹⁾.

3 Zur Darstellung phenylierter Thiirane

ZOLLER²⁾ gab eine Übersicht von Thiiran-Synthesen. Für den Zugang zu phenylierten Thiiranan wählte ich hauptsächlich zwei Wege. Tab.1 zeigt die in dieser Arbeit verwendeten Modelle.



54-66

Tab.1. Ausbeuten, Schmelzpunkte (* Siedepunkt) und chemische Verschiebungen der 3 - Ring - H(δ_{H} in $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ der verwendeten Thiirane)

Nr.	Thiiran			R ⁴	% Ausbeute roh rein	Schmp. °C	δ_{H}
	R ¹	R ²	R ³				
<u>54</u>	C ₆ H ₅	H	H	H	40/-	30/0.01 Torr*	2m**
<u>55</u>	C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅	H	70/30	54.5 - 55	4.33
<u>56</u>	C ₆ H ₅	H	H	C ₆ H ₅	83/56	77 - 78	4.51
<u>57</u>	C ₆ H ₅	H	H	p-FC ₆ H ₄	-/49	≈10	4.25***
<u>58</u>	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	H	H	64/34	43.5 - 44.0	3.21
<u>59</u>	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	H	85/53	90 - 90.5	4.90
<u>60</u>	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	83/75	177 - 178	- -
<u>61</u>	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	82/70	111.5 - 112	4.84
<u>62</u>	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	p-ClC ₆ H ₄	68/36	106 - 108	4.95
<u>63</u>	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	p-CNC ₆ H ₄	61/56	94 - 96	5.05
<u>64</u>	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	p-NO ₂ C ₆ H ₄	71/51	106 - 108	5.13
<u>65</u>	H	-R ⁴	-R ⁴	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	88/80	109 - 111	4.78
<u>66</u>	H	-R ⁴	-R ⁴	p-ClC ₆ H ₄	-/71	Schaum	4.91

** 2.81(m, 2H), 4.0(t, 1H)

*** CDCl₃

Styrolepisulfid (54), trans - 2,3 - Diphenylthiiran (55), cis - 2,3 - Diphenylthiiran (56) und cis - 2 - p - Fluorphenyl - 3 - phenylthiiran (57) wurden aus Oxiranen und Thioharnstoff dargestellt^{16,136}). Thiobenzophenon und Dimethyl-

sulfoxonium - methylid ergaben 2,2 - Diphenylthiiran (58) ⁸²⁾. 55 und 58 waren nur im analysenreinen Zustand stabil gegen S - Abspaltung. Die höher arylierten Thiirane 59 - 66 wurden aus Thioketonen und Diazoalkanen hergestellt. Im Zuge der "Schönberg" - Reaktion entsteht nach HUISGEN et al.⁸³⁾ ein Thiocarbonyl - S - ylid, das bei hoher Phenylsubstitution bevorzugt zum Thiiran cyclisiert. Die Thiirane 57 und 61 - 66 wurden bisher nicht beschrieben. Die Kristallisation von 66 gelang nicht.

4 Thermische Entschwefelung von Arylthiiranen

4.1 Analytische Methoden und Geschwindigkeitsmessung

Der thermische Zerfall der meisten Thiirane der Tab.1 liefert Olefine und S_g ohne Nebenprodukte. Die kinetische Untersuchung der Reaktion benötigt eine zuverlässige Methode der Konzentrationsbestimmung. LUTZ und BIELLMANN ⁴³⁾ verfolgten die Entschwefelung mittels UV - Spektroskopie. Voraussetzung dafür ist ein ausreichender Unterschied der Absorptionsbanden von Thiiran und Olefin. Im Fall der Arylthiirane war dies nur bei Tetraphenylthiiran (60) der Fall. Parallel zum thermischen Zerfall sollte auch nach Katalyse - Effekten gesucht werden. Zusatz von Initiatoren führte zu farbigen Lösungen, was die Spektrophotometrie störte. Eine IR - analytische Bestimmung war ebensowenig brauchbar, da Olefin und Thiiran nahezu identische IR - Spektren besitzen. Die zeitliche Verfolgung der Reaktion durch Titration des gebildeten Schwefels erschien experimentell zu umständlich und ungenau.

Die Abnahme der Thiiran - Konzentration wurde daher mittels ¹H - NMR - Spektroskopie verfolgt; dabei wurde der Thiiran - Wasserstoff gegen einen zugewogenen Standard integriert. Nachteilig ist die relativ hohe Fehlerbelastung der NMR - Integration von $\pm 5\%$. Es wurden daher viele Meßpunkte gewonnen und statistisch ausgewertet. Alle kinetischen Versuche zur thermischen und kata-

lytischen Desulfurierung wurden im NMR - Rohr durchgeführt. Dies bestimmte die Wahl der Lösungsmittel. Man arbeitete vorzugsweise in $[D_6]DMSO$ bei $34^{\circ}C$ (Temperatur des WP - 80 - Probenkopfs), wo der katalytische Zerfall zeitlich noch gut meßbar war.

Thermisch zerfielen durch mehrfaches Umkristallisieren gereinigte Thiirane bei $34 \pm 0.2^{\circ}C$ sehr langsam. Vorversuche zeigten, daß die thermische S - Eliminierung entgegen der Meinung mancher Autoren der ersten Reaktionsordnung folgt. Man bewahrte die Thiiranproben im abgeschmolzenen NMR - Rohr unter Argon und Lichtausschluß im Thermostaten auf und bestimmte - oft im Abstand von Monaten - wieviel % Thiiran noch vorhanden war.

Die kinetische Auswertung wurde mit dem iterativen Computerprogramm KINETIK unter Berücksichtigung der kleinsten Fehlerquadrate und unter Zugrundelegung der ersten Ordnung durchgeführt. Den experimentellen Meßpunkten wurde eine Exponentialkurve mit optimierter Konstante k_1 und einem optimierten Ordinatenschnittpunkt A angepaßt. Die Standardfehler der Mittelwerte von k_1 und A sowie der Korrelationskoeffizient r ergaben eine Abschätzung der Genauigkeit. Diese Standardabweichung ist von der Zahl der Meßpunkte abhängig; sie wird in den Tabellen als Δk_1 nur angegeben, wenn >10 Meßpunkte genommen wurden. Die Abweichung in k_1 überschritt nur in wenigen Fällen $\pm 5\%$, war meist deutlich kleiner. Durch die statistische Mittelung wird der Fehler der Einzelintegration ($\pm 5\%$) nicht vergrößert. Bei Mehrfachmessungen zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit war die Abweichung vom Mittelwert in der Regel $< \pm 4\%$.

Die Idealkurve sollte die Ordinate bei 100% schneiden; meist war dies in einem Bereich $\pm 5\%$ erfüllt. Von besonderer mechanistischer Evidenz waren die Fälle, in denen der Ordinatenschnittpunkt deutlich unter 100% ("Sofortverbrauch" des Katalysators) oder deutlich darüber ("Induktionsperiode") lag.

4.2 Kinetische Daten mit arylierten Thiiranen

Vorversuche zeigten, daß sich der thermische Zerfall mit zunehmender Reinheit der phenylierten Thiirane (häufiges Umkristallisieren) immer langsamer vollzog. Der spontane Zerfall von reinem cis-2,3-Diphenylthiiran (56) und Triphenylthiiran (59) in $[D_6]$ DMSO und $CDCl_3$ war auch bei erhöhter Temperatur noch langsam. Für 56 fand man in $[D_6]$ DMSO bei $70^\circ C$ $6.0 \cdot 10^{-7} s^{-1}$, bei $80^\circ C$ $1.5 \cdot 10^{-6} s^{-1}$, in $CDCl_3$ bei $50^\circ C$ ca. $2.5 \cdot 10^{-7} s^{-1}$. 59 zerfiel in $[D_6]$ DMSO bei $80^\circ C$ mit etwa $5.0 \cdot 10^{-6} s^{-1}$, in $CDCl_3$ bei $50^\circ C$ mit $5.0 \cdot 10^{-7} s^{-1}$. Für Inhibitionsversuche war dies zu langsam. Hier eignete sich 2,2-Diphenylthiiran (58), das schon bei $34^\circ C$ mit ähnlicher Geschwindigkeit zerfiel (siehe 4.3). Für Beschleunigungsphänomene waren obige Thiirane jedoch gut geeignet. Die katalytische S-Abspaltung wurde ausschließlich bei $34^\circ C$ gemessen. Auch der Spontanzerfall wurde bei $34^\circ C$ verfolgt, um ein Maß für die Beschleunigung durch Katalyse zu gewinnen. Abb.1,2 zeigen Meßpunkte und computer-gezeichnete Kurvenzüge für die erste Reaktionsordnung. Bei weniger als 8 Meßpunkten wurde $\ln c/c_0$ gegen die Zeit t aufgetragen und k_1 mit einem Taschenrechner durch lineare Regression ermittelt.

Mit Triphenylthiiran (59) wurden 4 Messungen des Eigenzerfalls ausgeführt (Abb.1). 59 zerfiel in Ar-gesättigter Lösung langsamer als unter O_2 -Atmosphäre. Die Ausgleichskurve des letzteren Versuchs schnitt die Ordinate bei 106%; ein Hinweis, daß der Zerfall 1.Ordnung nach einer kurzen Anlaufphase - einer "Induktionsperiode" - einsetzte. Die letztere trat deutlicher bei 2,2-Diphenylthiiran (58) in O_2 -gesättigter Lösung auf (siehe 4.3.1).

Der Übergang von $[D_6]$ DMSO zu $[D_6]$ Aceton verlangsamte den Eigenzerfall geringfügig. In allen 4 Versuchen fand man als Zerfallsprodukte nur Triphenylethylen und kristallinen Schwefel. In gereinigtem $CDCl_3$ fiel kein S_8 aus; einziges 1H -NMR-Produkt war Triphenylethylen. Anschließend war H_2S

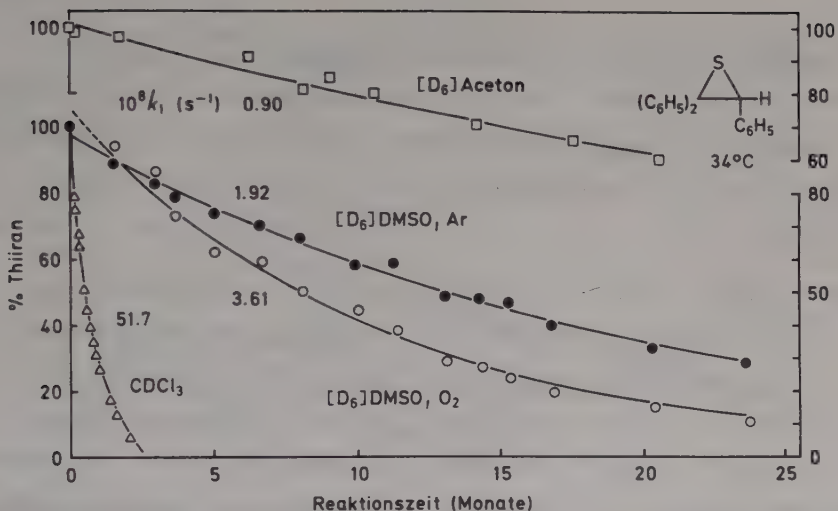


Abb. 1. Thermischer Zerfall des Triphenylthiirans (59) bei 34°C unter Argon in deuterierten Lösungsmitteln

nachweisbar (Geruch; nach Zugabe von $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ schwarze PbS -Flocken). Der Zerfall in CDCl_3 war 27 mal schneller als in $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ unter Argon. Bereits $\text{LI}^{33\text{d}}$ wies auf den schnellen Zerfall von 59 in CDCl_3 hin, verwendete aber vermutlich unsauberes Thiiran. Von Stabilisator befreites Chloroform entwickelte HCl und Folgeprodukte, die vielleicht beschleunigen. Die katalysierte S-Abgabe in CDCl_3 verhielt sich ebenfalls anders als in DMSO und Aceton (siehe 5.2.5).

Cis-2,3-Diphenylthiiran (56) war besonders stabil (Abb. 2). Der Zerfall lieferte cis-Stilben, trans-Stilben und kristallin isolierten Schwefel. Cis-Stilben entstand zu maximal 28%, als 56% 56 in 24 Monaten zerfielen. DC-Analyse und ^1H -NMR-Spektren zeigten, daß auch trans-Stilben anfiel, das direkt aus 56 oder aus cis-Stilben stammen könnte. Diese Isomerisierung könnte radikalisch erfolgen. Dagegen war die nucleophile Katalyse hier besonders wirksam

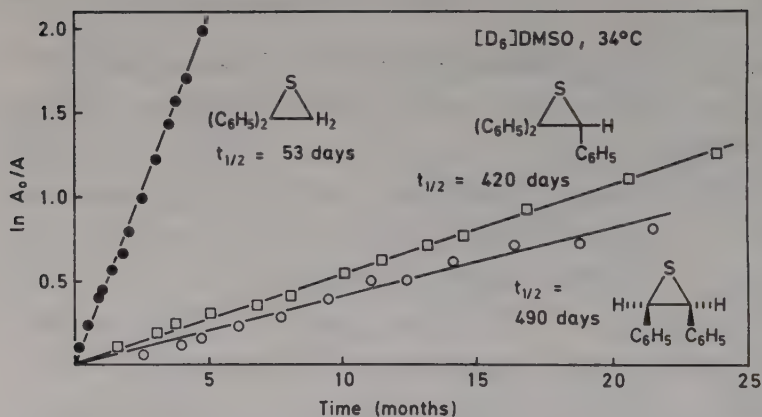


Abb.2. Thermischer Zerfall von cis-2,3-Diphenylthiiran, 2,2-Diphenylthiiran und 2,2,3-Triphenylthiiran in $[D_6]DMSO$ bei $34^\circ C$ unter Argon

und führte zu völlig anderen Produkten (siehe 7.1); S_8 entstand dabei nicht. 56 bot die besten Hinweise, daß thermische und katalytische Entschwefelung mechanistisch verschieden ablaufen.

Für trans-2,3-Diphenylthiiran (57) fand man bei $34^\circ C$ unter Ar und O_2 annähernd gleiche Zerfallsgeschwindigkeiten, die aber um etwa den Faktor 10 größer waren als beim cis-Isomeren 56. Einzig nachweisbare Produkte waren trans-Stilben und S_8 .

Als stabilstes unter den phenylierten Thiiranen erwies sich Tetraphenylthiiran (60), das laut Literatur doch besonders instabil sein sollte! Die UV-spektroskopische Verfolgung in 0.22 mM Lösung in DMSO ergab eine Halbwertszeit von nahezu 1000 Tagen; dieses Episulfid übersteht somit den zeitlichen Rahmen einer Doktorarbeit zur Hälfte. Die Auftragung von $-\ln c/c_0$ gegen t zeigte Abweichungen von der ersten Ordnung bei kleinen Umsätzen besser als die

übliche Exponentialkurve.

Die substituierten Triarylthiirane zerfielen alle rascher als 59. Die elektro-
nenschiebende Methoxygruppe destabilisierte 61 und 65 deutlich, wenn Sauerstoff
im Reaktionsmedium gelöst war; 65 wurde beim Aufbewahren an Luft braun.
Die elektronen - ziehend substituierten Thiirane zerfielen unter O_2 meist gering-
fügig langsamer als unter Argon.

Die p - Nitrophenyl - Verbindung 64 zerfiel nicht schneller als die anderen
monosubstituierten Triphenylthiirane (Abb.3), obwohl die nucleophile Katalyse
 $10^2 - 10^3$ mal wirksamer war als bei Triphenylthiiran. Tab.2 zeigt für Tri -
(p - Chlorphenyl)thiiran (66) 3 Versuche. Zwei davon (**) wurden mit nicht ganz
analysenreinem Material durchgeführt; der dritte, mit dem besten Präparat ausge-
führt, zeigte den kleinsten k_1 - Wert (Abb.3). Dieses Beispiel ist symptomatisch;

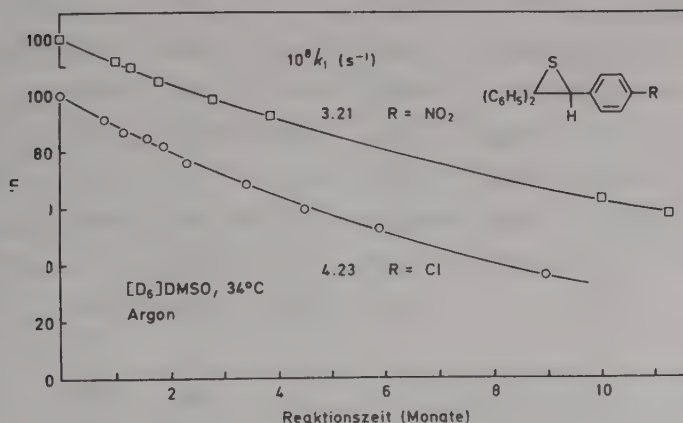


Abb.3. Thermischer Zerfall von 2 - p - Nitrophenyl - 3,3 - diphenylthiiran (64)
und Tri(p - chlorphenyl)thiiran in $[D_6]DMSO$ unter Argon bei $34^\circ C$

Tab.2. Kinetik der thermischen Entschwefelung in $[D_6]DMSO$ (oder anderen Lösungsmitteln) bei $34 \pm 0.2^\circ C$ unter Argon (oder O_2)

Thiiran		Konzen - tration M	$10^8 \cdot k_1$ s^{-1}	$t_{1/2}$ d	Messung bis % Umsatz
cis - 2,3 - Diphenyl -	<u>56</u>	0.785	1.63 $\pm$ 0.06	493	56
trans - 2,3 - Diphenyl -	<u>55</u>	0.785	15.9 1.3	50.4	75
" (O_2)	<u>55</u>	0.785	17.1 1.2	46.8	60
Triphenyl -	<u>59</u>	0.723	1.92 0.05	418	71
" (O_2)	<u>59</u>	0.723	3.61 0.14	222	91
" (Aceton)	<u>59</u>	0.87	0.90 0.08	889	41
" ($CDCl_3$)	<u>59</u>	0.723	51.7 2.0	16	94
Tetraphenyl - *	<u>60</u>	0.022	0.81 - -	996	21
3 - Aryl - 2,2 - diphenylthiirane					
p - $CH_3OC_6H_4$	<u>61</u>	0.707	2.5 - -	317	27
" (O_2)	<u>61</u>	0.707	5.4 - -	149	48
p - ClC_6H_4	<u>62</u>	0.723	5.90 0.39	136	85
p - CNC_6H_4	<u>63</u>	0.741	4.42 - -	181	37
" (O_2)	<u>63</u>	0.741	3.86 - -	208	33
p - $NO_2C_6H_4$	<u>64</u>	0.723	3.21 0.04	250	62
" (O_2)	<u>64</u>	0.723	3.06 - -	262	28
Triarylthiirane					
p - $CH_3OC_6H_4$	<u>65</u>	0.442	7.72 0.35	104	90
" (O_2)	<u>65</u>	0.442	19.4 1.0	41	92
p - ClC_6H_4	<u>66</u>	0.225	4.23 0.84	190	64
" **	<u>66</u>	0.509	7.76 0.30	103	75
" ** (O_2)	<u>66</u>	0.509	7.36 0.21	109	74

* UV - Messung

** Thiiran nicht analysenrein

die tabellierten k_1 - Werte sind die jeweils kleinsten, die gefunden wurden. Ob der Zerfall nach noch intensiverer Reinigung noch langsamer abläuft? Offenbar können winzige Verunreinigungen den Zerfall beschleunigen, ein Hinweis auf Katalysephänomene unbekannter Art.

4.3 Mechanistische Versuche zur S - Abgabe aus 2,2 - Diphenylthiiran (58)

2,2 - Diphenylthiiran (58) sprach auf Katalyseeffekte besonders stark an. Im nicht analysenreinen Zustand zerfiel es selbst bei -25°C im Dunkeln in Olefin und S_8 ; in reinem Zustand (Schmp. $43.5 - 44.5^{\circ}\text{C}$) war es bei 0°C stabil. Auch hier nahm die Halbwertszeit der Entschwefelung mit dem Reinheitsgrad von 58 zu (* unreines Präparat in Tab.3).

Aus Vorversuchen war bekannt, daß 58 ohne Nebenprodukte zu 1,1 - Diphenylethylen und Schwefel reagierte. Die Summe der Thiiran - und Olefinprotonen ergab stets $100 \pm 5\%$, woraus sich %Thiiran errechnen ließ. Dies ermöglichte ein Arbeiten ohne Standard (Mesitylen); das NMR - Rohr enthielt nach Abschmelzen nur 58 und $[\text{D}_6]\text{DMSO}$. Vorversuche zeigten eine geringe Beschleunigung durch Glasalkali: k_1 im säuregespülten Rohr (Caro'sche Säure) lag bei $5.7 \cdot 10^{-7} \text{s}^{-1}$, im nicht vorbehandelten Rohr bei $7.9 \cdot 10^{-7} \text{s}^{-1}$. Daraufhin wurden alle Röhrchen und Pipetten hier und bei allen S - Extrusionsversuchen - thermisch oder katalytisch - unmittelbar vor der Probenbereitung mit Caro'scher Säure behandelt.

Tab.3 enthält 4 Versuche, die mit bestem, analysenreinen 58 durchgeführt wurden. RAPP ^{33f)} fand in parallel laufenden Versuchen $k_1 = 5.5 \cdot 10^{-8} \text{s}^{-1}$ bei $22 - 25^{\circ}\text{C}$. Der Unterschied zu 34°C könnte meinen größeren k - Wert erklären. Umkristallisation erhöhte die Reinheit nicht mehr.

Der unter Argon gemessene k_1 - Wert wurde unter Sauerstoff nach einer Anlaufphase t_I ca. 4fach erhöht; beide Reaktionen folgten der ersten Ordnung.

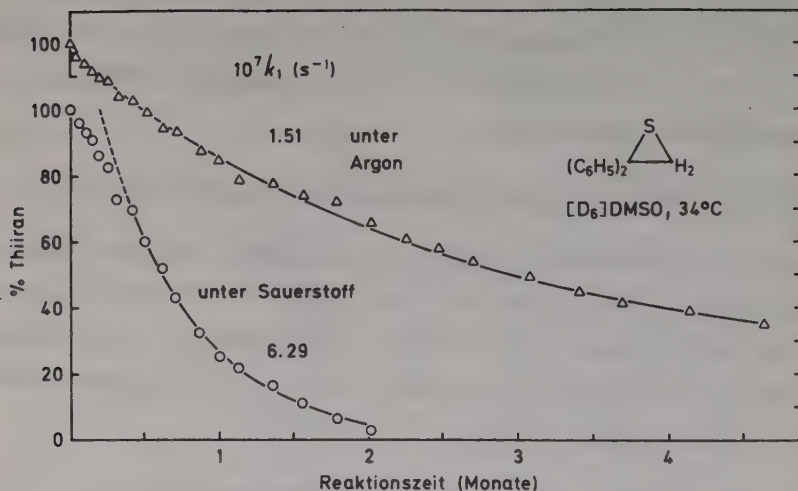


Abb.4. Eigenzerfall des 2,2 - Diphenylthiirans (58) unter Argon und unter O_2 bei 34°C

Dies ist bemerkenswert, da O_2 die nucleophil katalysierte Reaktion deutlich hemmte (siehe 5.2.4). Triplett-Sauerstoff scheint während der Induktionszeit Spezies zu erzeugen, deren Konzentration während des weiteren Ablaufs konstant bleibt; die ausgezogene Kurve (Abb.4) ist die vom Computer für die erste Ordnung ermittelte. Gezielter Zusatz von Radikalen erzeugte ebenfalls schnellere S-Extrusion (siehe Kap.4.3.2). Die Wirkung des Sauerstoffs verlangte es, Probenvorbereitung und alle Reaktionen soweit wie möglich unter Argon durchzuführen. Beim mit a gekennzeichneten Versuch der Tab.3 zerbrach das NMR-Rohr nach 40% Umsatz; Umfüllen führte zu Beschleunigung um 25%. Der Thiiran-Eigenzerfall ist besonders empfindlich und schlecht reproduzierbar.

Wenn der Thiiran-Thermolyse eine oxidativ ausgelöste Radikalkette zugrunde läge, sollte sie auf Inhibitoren ansprechen. Es wurde jedoch keine

Tab.3. Eigenzerfall von 2,2 - Diphenylthiiran (58, 0.785 M) in $[D_6]$ DMSO unter Argon oder unter O_2 bei 34°C

Sättigung mit	t_I	$10^7 \cdot k_1$		$t_{1/2}$
	d	s^{-1}		d
Ar	--	1.51	$\pm$ 0.02	53.0
Ar ^{a)}	--	1.88	0.03	42.7
O_2	7.6	6.29	0.02	12.8
O_2	8.3	6.90	0.02	11.6
Ar*	--	3.74	0.10	21.5

Substanz gefunden wurde, die den Zerfall ohne Zusatz (Ar) unter Argon verlangsamte (Tab.4 und Abb.5,6).

Tab.4. Zerfall von 2,2 - Diphenylthiiran (58, 0.785 M) in $[D_6]$ DMSO unter Argon mit Zusätzen

Zusatz	mM/mol%	$10^7 \cdot k_1$		$t_{1/2}$
		s^{-1}		d
--	--	1.51	$\pm$ 0.02	53.0
2,4 - Dinitrochlorbenzol *	39.4/5.0	30.3	1.3	2.6
" *	39.3/5.0	25.9	1.4	3.1
m - Dinitrobenzol	39.3/5.0	3.24	0.02	24.8
p - Dinitrobenzol	40.3/5.1	2.35	0.07	34.1
Trifluoressigsäure	32.7/4.2	1.97	0.001	40.6
Diphenyldisulfid	38.3/4.9	9.18	0.01	8.7
Nitrosobenzol	39.7/5.1	--	--	23.4
TEMPO	27.8/3.5	--	--	$\approx$ 6.9

* Induktionszeit = 1.1d

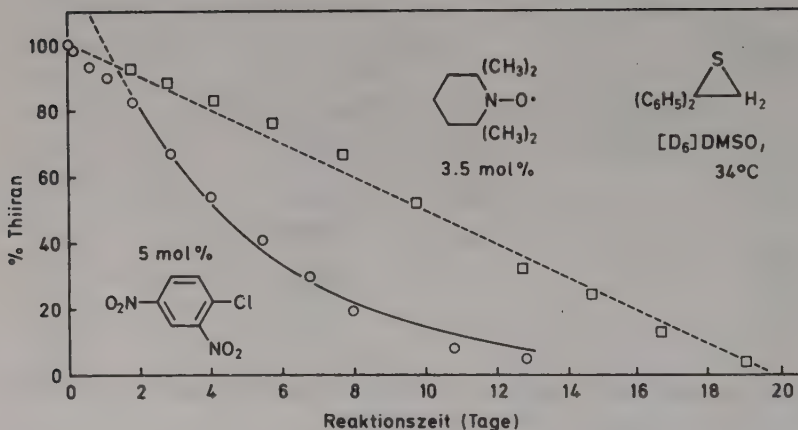


Abb.5. Zerfall von 58 unter Zusatz von 2,4-Dinitrochlorbenzol oder Tetramethylpiperidylloxyl in $[D_6]DMSO$ bei $34^\circ C$ unter Argon

2,4-Dinitrochlorbenzol löste nach einer Induktionsperiode eine 20fache Beschleunigung aus (Abb.5). Zugabe von m-Dinitrobenzol und p-Dinitrobenzol (Abb.6) beschleunigten nur gering, obwohl gleichfalls als Oxidationsmittel zu betrachten. Der Kurvenverlauf in Gegenwart des Spintrap-Radikals ⁸⁴) 2,2,5,5-Tetramethylpiperidylloxyl (TEMPO) wird besser durch nullte als durch erste Ordnung beschrieben (Abb.5). $t_{1/2}$ von etwa 7d zeigt starke Beschleunigung gegenüber dem Eigenzerfall. Während des ganzen Versuchs behielt die Lösung die blaßorange Farbe von TEMPO und die breiten NMR-Signale bewiesen die Anwesenheit freier Radikale.

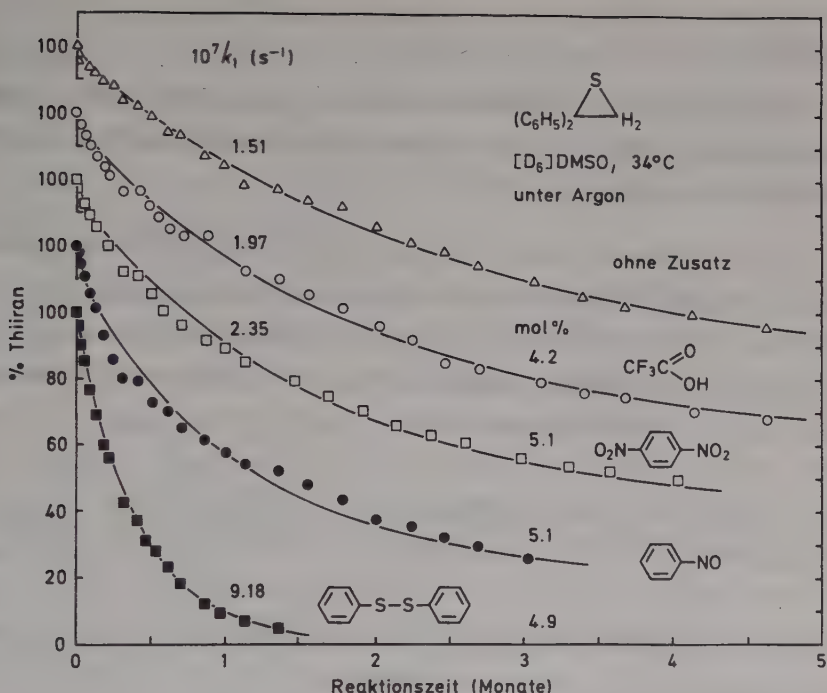


Abb.6. Thermolyse des 2,2-Diphenylthiirans 58 in $[D_6]DMSO$ bei 34°C in Gegenwart von Zusätzen

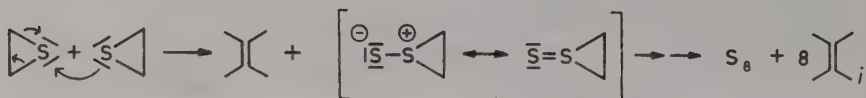
Trifluoressigsäure beschleunigte(!) geringfügig. Spuren von Base sollten durch Säure, CH_3I oder 2,4-Dinitrochlorbenzol abgefangen werden und sind damit als Initiatoren der Thermolyse ausgeschlossen.

Radikal-Zwischenstufen sollten mit Inhibitoren reagieren. Benzochinon, Hydrochinon oder Bis(3-tert-Butyl-4-hydroxy-5-methylphenyl)sulfid⁸⁵⁾ besaßen keine oder gering beschleunigende Wirkung; das letztere gilt als guter Hemmer für Sauerstoff-Radikale. Nitrosobenzol, als Spin-Trap bekannt⁸⁴⁾, beschleunigte, ergab aber eine Kurve, die nicht nach 1.Ordnung zu beschreiben

war (Abb.6).

Merkwürdig war 6-mal schnellere Reaktion unter Einfluß von 5 mol% Diphenyldisulfid (Abb.6). Grund ist vielleicht eine geringfügige Homo- oder Heterolyse des Disulfids.

Die Isomerisierung von cis- zu trans-Stilben beim Zerfall von 56 deutete auf einen Radikalmechanismus; die hier beschriebenen Experimente belegen diesen aber nicht. Thiylradikale $R-S\cdot$ oder Thiosulfoxid-Zwischenstufen $S-S$ könnten sich einer Detektion entzogen haben. Die Bildung eines Thiosulfoxids wäre nach STRAUSS⁴⁰⁾ denkbar gemäß



Weiterreaktion ergäbe Olefin und S_8 . Der Mechanismus der thermischen Thiiran-Entschwefelung ist nach wie vor unklar.

5 Katalytische Entschwefelung von Triphenylthiiran (59)

5.1 Vorversuche

In $[D_6]$ DMSO lösten sowohl Nucleophile als auch Radikalstarter starke Beschleunigungen aus. Versuche in $CDCl_3$ waren wenig versprechend. Alkali-thiolate waren unlöslich und unwirksam; Amine beschleunigten die Schwefel-Extrusion nur geringfügig ($DABCO > \text{Piperidin}$). In $[D_6]$ DMSO lagen die Verhältnisse völlig anders. Sowohl Nucleophile als auch Radikalstarter lösten starke Beschleunigungen aus.

5.1.1 Analyse und Produktbestimmung

Triphenylthiiran (59) war ein besonders geeignetes Modell. Die

^1H -NMR-Analyse mit Trimethoxybenzol als zugewogenem Standard bot eine ausreichend genaue Methode zur Verfolgung des Thiiran-Zerfalls, der in allen Fällen nur Triphenylethylen und kristallinen Schwefel (S_8) lieferte. ^1H -NMR-Spektren der Produktlösungen ließen selbst bei hoher Verstärkung keine Fremdsignale erkennen; auch auf der Dünnschichtplatte traten nach Entfernung des DMSO nur diese beiden Produkte auf.

Die präparative Reaktion von 59 mit 10 mol% NaSC_6H_5 bei 25°C in DMSO mit Aufarbeitung durch Säulen- und Dickschicht-Chromatographie ergab 91% analysenreines Olefin (Rohausb. 96%) mit Schmp. $70 - 71^\circ\text{C}$ (Lit.⁸⁶) 72°C). Kristalliner Schwefel wurde zu 94% ausgewogen, Schmp. $111 - 113^\circ\text{C}$. Der Schwefel wurde mehrmals im Anschluß an NMR-Versuche nach SCHMIDT und TALSKY⁸⁷) mit Sulfit quantitativ zum Thiosulfat oxidiert, das iodometrisch titriert wurde. Man fand zwischen 81 - 92%. Eine Entschwefelung mit 33 mol% Piperidin ergab 91% Olefin (^1H -NMR-Standardanalyse in CDCl_3) und 78% S_8 . Die gravimetrische Bestimmung des Schwefels erwies sich aber als einfacher und weniger störanfällig.

5.1.2 Nucleophile Agentien

Thiolat-Anionen empfahlen sich aufgrund der Überlegungen in Kap.2.6. als Katalysatoren und erwiesen sich in $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ als besonders wirksam: Zusatz von wenigen mol% Lithium- oder Natrium-Thiophenolat, Lithium-2-mercaptobenzthiazolat, Na_2S_4 oder Na_2S entschwefelten 59 in wenigen Stunden bei Raumtemperatur. Diese Initiatoren erzeugten unmittelbar nach Zugabe eine charakteristische dunkelrotbraune Farbe, die eine spektrophotometrische Analyse unmöglich machte. Schon hier sei darauf hingewiesen, daß diese Farbe nach Abschluß der Desulfurierung bestehen blieb und auch auftrat, als man die DMSO-Lösung von NaSC_6H_5 (ohne 59) mit Schwefel rührte. Im Zuge der Thiiran-Desulfurierung schied sich kristalliner Schwefel ab, der die NMR-In-

tegration jedoch nicht störte. Elementarer Schwefel ist schwerlöslich in DMSO; die Lösung läßt sich nicht übersättigen.

Butyllithium in Hexan, Kaliumhydroxid oder Kalium-*tert*-butylat in DMSO waren ebenfalls wirksam, wie eine Vielzahl von Aminen, die deutliche Reaktivitätsabstufung zeigten. Mit Aminen setzte die Entschwefelung verzögert ein. Starke Basen wie Butyllithium wurden nicht kinetisch untersucht, da DMSO Wasserspuren enthält, die kleine Katalysatormengen unkontrolliert desaktivieren.

5.1.3 Radikalische Initiation

Oberhalb 50°C bildet Azoisobutyronitril (AIBN) Radikale; die Halbwertszeit beträgt 68 min bei 80° und ist kaum solvensabhängig ⁸⁸). Obwohl bei 50°C der Zerfall ($E_A = 34 \text{ kcal mol}^{-1}$) sehr langsam ist, vermochten 22mol% AIBN in 18h bei 50°C 85% 59 zu entschwefeln. Nach zusätzlichen 4h bei 70°C war 59 vollständig zerfallen und die Schwefelbestimmung ergab 83–87% S₈. Ohne Zusatz zerfielen bei 50°C nach 169h nur 20% Thiiran. Bei 90°C sorgten 23% AIBN in 2.5h für vollständige Desulfurierung. Zu qualitativ gleichen Ergebnissen führte der Zusatz von Dibenzoylperoxid oder auch Thiophenol. Alle drei Verbindungen bewirkten in der Reaktion mit *cis*-2,3-Diphenylthiiran (56) bei 70°C die Bildung von 80% *trans*-Stilben. In kinetischen Versuchsreihen wurden Radikalstarter nicht untersucht, da man nicht mit konstanter Katalysator-Konzentration rechnen kann.

5.2 Kinetische Versuche mit Natriumthiophenolat in [D₆]DMSO

5.2.1 Messungen mit Thiophenol – Konzentrationen bis 6 mol%

LiSC₆H₅ fiel bei der Herstellung aus Lithiumcarbonat und Thiophenol stark verunreinigt an. Eine Reinigung gelang nicht. NaSC₆H₅ wurde unter Luft- und Wasser-Ausschluß aus einer Natriumethanolat-Lösung ausgefällt,

die mit wenig Überschuß Thiophenol versetzt war. Kristallisiertes Natriumthiophenolat wurde unter Argon aufbewahrt, iodometrisch im Gehalt bestimmt und in $[D_6]DMSO$ - Lösung in definierten Mengen zugesetzt.

1H - NMR - Proben wurden unter Argon bereitet und vor Zusatz der Katalysatorlösung auf $34^\circ C$ thermostatisiert. Die Konzentration des Thiirans war gerade so hoch, daß es bei $34^\circ C$ in Lösung blieb. Ein Arbeiten nahe an der Sättigungsgrenze war bei allen Triarylthiiranen nötig, da nur ein Proton im Verhältnis zur großen Molekülmasse integriert werden kann. Die Auswertung erfolgte wieder mit dem Rechenprogramm KINETIK (Kap.4.1).

Die Entschwefelung von 0.7 M 59 lief mit einigen mol% $NaSC_6H_5$ in wenigen Stunden ab. Sofort nach Zusatz des Initiators erhielt man tief - dunkelrotbraune Lösungen, aus denen nach ca. 50% Umsatz Schwefel deutlich sichtbar im NMR - Rohr absetzte. Die Konzentration des Thiolats betrug 1.5, 3.0, 4.5, 5.1 und 6.0 mol%, bezogen auf 59. Doppel - und Dreifach - messungen dienten der Prüfung der Reproduzierbarkeit. Der Zerfall von 59 nach pseudoerster Ordnung wurde stets über mindestens 3 Halbwertszeiten verfolgt. Das Rechenprogramm lieferte $k_{1\psi}$ sowie die Standardabweichung Δk . Abb.7 zeigt einige Beispiele mit den computer - angepaßten Exponentialkurven.

Einigen kinetischen Versuchen mit $NaSC_6H_5$ - Katalyse wurden Stoffe zugesetzt, die auf evtl. Hemmwirkung geprüft werden sollten (s. Kap.5.2.3). Unwirksam waren folgende Zusätze ($10^4 \cdot k_{1\psi}$ in s^{-1} in Klammern): 5 mol% Diphenyldisulfid (2.81 und 2.92 bei Initiation mit 3 mol% Thiolat), 10 mol% Thiobenzophenon (5.01), 10 mol% Tetramethylphenylendiamin (4.73); 10 mol% Hydrochinon (4.90), 10 mol% m - Dinitrobenzol (4.90) und 6 mol% (3 - tert - Butyl - 4 - hydroxy - 5 - methylphenyl) $_2S$ (4.75 nach Start mit jeweils 5.1 mol% Thiolat).

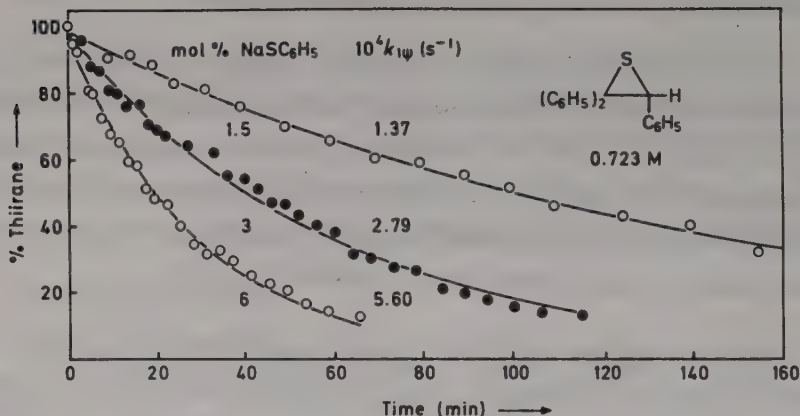


Abb.7. Katalytische Desulfurierung von Triphenylthiiran (59) durch Natriumthiophenolat in [D₆]DMSO bei 34°C unter Ar; Variation der Katalysator-Konzentration

Bei den 18 hier erwähnten Messungen wurden pro Einzelversuch mindestens 20 Meßpunkte (Integrationsfehler $\pm 5\%$) ausgewertet; die errechnete Standardabweichung des Mittelwerts von $k_{1\psi}$ überstieg in keinem Fall $\pm 3.0\%$. Geschätzte Experimentierfehler wirken sich in der Fehlerfortpflanzung additiv aus: Wägefehler $\pm 1\%$, Pipettierfehler $\pm 1.5\%$, Titrationsfehler bei der NaSC₆H₅ - Bestimmung $\pm 1.5\%$. Eine geschätzte Streubreite von $\pm 7\%$ in $k_{1\psi}$ muß in Kauf genommen werden.

Sechs Versuche mit 37.1 mM Thiophenolat dienten der Prüfung der Reproduzierbarkeit und ermöglichten eine Berechnung des Mittelwerts $\overline{k_{1\psi}}$ und der Standardabweichung der Einzelmessung $\Delta k_{1\psi}$ ⁸⁹⁾.

Tab.5. Entschwefelung von 59 (0.723 M) in [D₆]DMSO bei 34°C unter Argon;
Variation der NaSC₆H₅ - Konzentration

NaSC ₆ H ₅ mM (mol%)	$10^4 \cdot k_{1\psi}$ s ⁻¹	$t_{1/2}$ min	$100 \cdot k_2$ M ⁻¹ s ⁻¹
10.9 (1.5)	1.13 ± 0.02	102.0	1.04
11.9 (1.5) *	1.37	84.5	1.15
11.9 (1.5) *	1.56	73.3	1.32
21.7 (3.0)	2.79	41.5	1.29
21.7 (3.0)	2.92	39.6	1.35
21.8 (3.0)	3.18	36.3	1.46
32.5 (4.5)	4.28	27.0	1.32
32.5 (4.5)	4.30	26.0	1.32
37.1 (5.1)	5.15	22.4	1.39
43.4 (6.0)	5.60	20.6	1.29
43.4 (6.0)	5.43	21.3	1.25

* Konzentration 59 0.789 M

$$\Delta k_{1\psi} = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (k_{1\psi} - \overline{k_{1\psi}})^2}$$

$$\overline{k_{1\psi}} = 4.90(7) \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

$$\Delta k_{1\psi} = 1.5(8) \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1} \quad (3.2\%)$$

$\Delta k_{1\psi}$ liegt mit 3.2% in der Größenordnung des Fehlers von $k_{1\psi}$ aus der Kurvenanpassung. Der Standardfehler des Mittelwerts $\overline{\Delta k_{1\psi}}$ konvergiert mit wachsender Zahl der Einzelmessungen (hier nur 6) gegen 0 und berechnet sich nach

$$\overline{\Delta k_{1\psi}} = \Delta k_{1\psi} / \sqrt{n} = 6.45(0) \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1} \quad (1.3\%) \quad 89)$$

Bei den drei Versuchen mit 1.5 mol% Katalysator (Tab.5) war die Reproduzierbarkeit geringer. Die Autoxidation des Thiophenolats wirkt sich hier als Störfaktor stärker aus (siehe Kap.7.3.1). Hauptprodukt dieser Autoxidation ist Diphenyldisulfid, das seinerseits die Geschwindigkeit der Entschwefelung nicht beeinflusst.

$$\frac{-d[\text{Thiiran}]}{dt} = \frac{k_2 \cdot [\text{NaSC}_6\text{H}_5] \cdot [\text{Thiiran}]}{k_{1\psi}}$$

Die $k_{1\psi}$ - Werte enthalten die über den Meßbereich konstante Katalysator - Konzentration. Division durch diese liefert die Konstante zweiter Ordnung k_2 , die in Tab.5 ebenfalls aufgeführt ist.

Die Auftragung von $k_{1\psi}$ gegen $[\text{NaSC}_6\text{H}_5]$ sollte eine Gerade mit Steigung k_2 und Ordinatenschnittpunkt 0 ergeben (Abb.8); dies ist erfüllt. Verglichen mit dem Eigenzerfall, löst M NaSC_6H_5 somit eine 700 000 fache Beschleunigung aus.

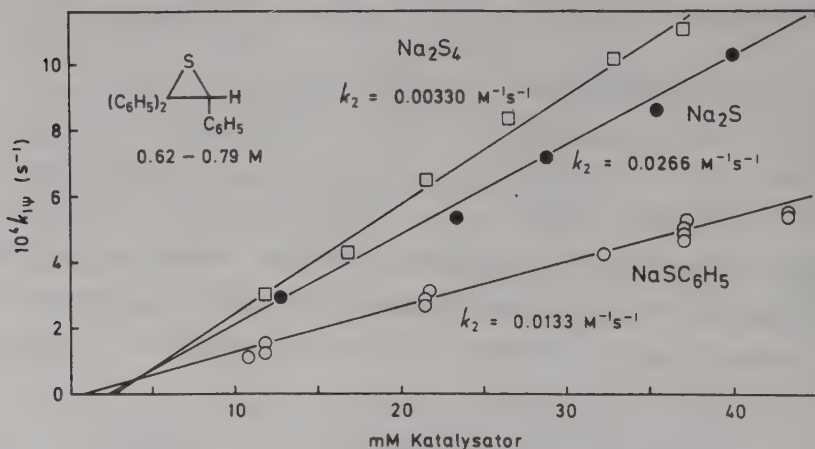


Abb.8. Triphenylthiiran und Natriumthiophenolat, Natriumtetrasulfid oder Natriumsulfid; Auftragung von $k_{1\psi}$ gegen die Katalysator - Konzentration

Mit Hilfe des Mittelwerts k_2 läßt sich wie oben der Fehler des Einzelwerts $-k_2$ sowie der Fehler des Mittelwerts $\overline{\Delta k_2}$ berechnen.

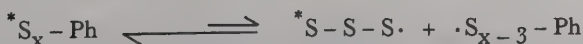
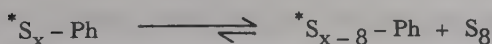
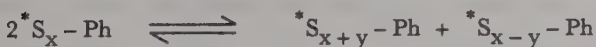
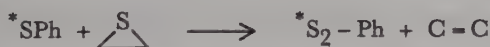
$$k_2 = 1.32(7) \cdot 10^{-2} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$\Delta k_2 = 0.09(4) \cdot 10^{-2} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (7.1\%)$$

$$\overline{\Delta k_2} = 0.02(2) \cdot 10^{-2} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (1.7\%)$$

Der statistischen Berechnung zufolge kann k_2 durch 18 Messungen auf $\pm 2\%$ genau bestimmt werden. Nimmt man die Experimentierfehler dazu, erscheint ein Fehler in k_2 von $\pm 6\%$ realistisch.

Die Erfüllung der pseudoersten Ordnung lehrt, daß bis zu hohen Umsätzen die Katalysator-Konzentration als konstant betrachtet werden kann, was keineswegs selbstverständlich ist. Wenn der S.22 skizzierte Mechanismus zutrifft, muß man mit unterschiedlichen Kettenlängen $\text{C}_6\text{H}_5-\text{S}_x^-$ rechnen. Die dunkelrotbraune Farbe der Lösung weist gar auf weitere Spezies hin, deren Natur später (Kap.5) erörtert wird. Die Konstanz der Katalysator-Konzentration könnte bedeuten, daß entweder NaSC_6H_5 voll regeneriert wird oder sich ein quasistationäres System verschiedener katalytisch wirksamer Spezies ausbildet. Das Auskristallisieren des S_8 sichert dabei die Quasistationarität in der Lösung.



S.8 wurde $\Delta H = -7 \text{ kcal mol}^{-1}$ für den Übergang des Thiirans in Ethylen + S_8 abgeleitet. Der Konjugationsgewinn bei der Bildung des Triphenylethylens wird auf 5 kcal mol^{-1} geschätzt, womit ΔH auf $-12 \text{ kcal mol}^{-1}$ ansteigt. Der Entropiegewinn durch Erhöhung der Teilchenzahl von 8 auf 9 ist vergleichsweise gering.

In der Anfangsphase muß sich der erwähnte quasistationäre Zustand einstellen. Bei den NMR-Messungen wurde der erste Meßpunkt am Bruker-Gerät WP 80 frühestens nach 2 min aufgenommen. Es zeigte sich, daß zu diesem Zeitpunkt das Polysulfidgemisch schon voll äquilibriert war. Eine Musterung der Umsatzkurven 1.Ordnung ergab, daß die Ordinate bei Extrapolation auf die Nullzeit nicht bei 100% geschnitten wurde, sondern je nach Menge des zugesetzten NaSC_6H_5 deutlich darunter. Alle oben beschriebenen $k_{1\psi}$ -Werte gingen aus korrigierten Meßkurven hervor. Nicht die Thiiran-Konzentration vor Zusatz des Katalysators wurde als Anfangskonzentration zugrundegelegt, sondern diejenige beim ersten (selten dem zweiten) Meßpunkt nach Zugabe des Initiators. Abb.9 stellt eine reale Umsatzkurve der korrigierten Kurve gegenüber, die zur Bestimmung von $k_{1\psi}$ diene. Im Prinzip erlaubt die Reaktion erster Ordnung eine solche Verschiebung der Nullzeit. Der $k_{1\psi}$ -Wert der korrigierten Umsatzkurve gibt die Geschwindigkeit im quasistationären Zustand besser wieder, da in die Auswertung des "realen" Verlaufs der weit außerhalb liegende 100% - Punkt eingeht.

Was passiert während der Zeit des "Sofortverbrauchs"? Zur Beantwortung dieser Frage wurde die Entschwefelung bei höheren Katalysator-Konzentrationen untersucht.

5.2.2 Messungen mit höherer Thiophenolat - Konzentration

Es galt, die sehr schnelle Schwefelabgabe besonders im Bereich von 0 - 2

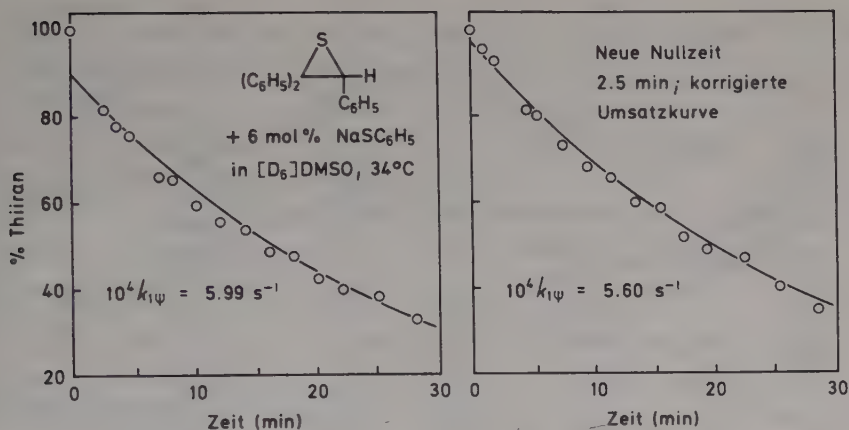


Abb.9. Triphenylthiiran und 6mol% NaSC₆H₅; links die reale Umsatzkurve, rechts die "korrigierte" Kurve

min zu erfassen. Am NMR -Gerät Varian XL 100 war es möglich, durch Fourier - Transform - Pulse im Abstand von 11s Spektren aufzunehmen und die Entschwefelung ab etwa 20s nach Katalysatorzusatz zu messen. Dabei machte ein hohes Rausch/Signalverhältnis eine maschinelle Integration ungenau. Standard - und Thiiran - Peak wurden planimetrisch ausgewertet. Abb.10 zeigt 2 Versuche mit 10.5 und 13.7 mol%. Die Punkte streuten bei diesen Messungen ungleich stärker.

In beiden Kurven des linken Teils der Abb.10 liegen die ersten Meßpunkte noch nicht auf dem Kurvenzug 1.Ordnung. In der Anfangsphase entschwefelt Thiophenolat 59 so schnell, daß nur die Ausläufer dieser "Sofortreaktion" erfaßt wurden. Der Sofortverbrauch an Thiiran (gilt auch für Kap.5.2.1) betrug das 3 - 3.5fache der zugesetzten Thiolatmenge.

Als Arbeitshypothese schließe ich, daß C₆H₅S⁻ im entstehenden

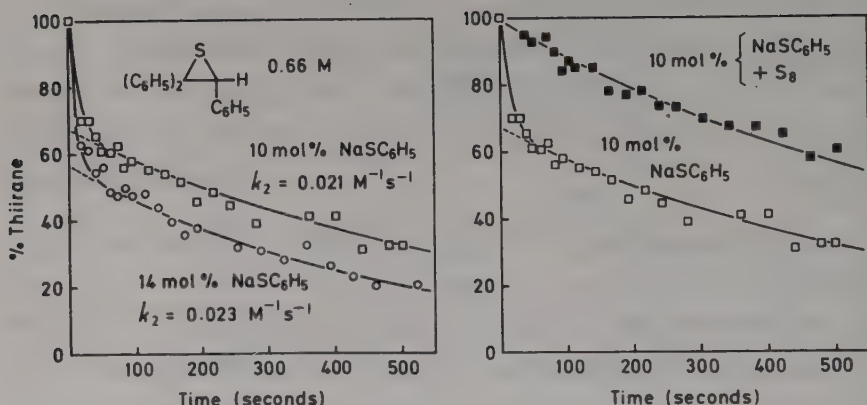


Abb.10. Reaktion des Triphenylthiirans mit 10 oder 14 mol% Natriumthiophenolat (links); Unterdrückung der Sofortreaktion durch S₈-Zusatz (rechts)

Polysulfidgemisch besonders reaktiv sein muß. Vielleicht sind C₆H₅-S_x⁻ mit x = 2,3 ebenfalls noch aktiver als die höheren Polythiolate im quasistationären System.

Wenn diese Überlegungen zutreffen, dann sollte die Phase des "Sofortverbrauchs" ausbleiben, wenn vor Beginn der Thiiran-Entschwefelung die NaSC₆H₅-Lösung mit S₈ gerührt wurde; dabei trat die gleiche tief-rotbraune Farbe auf, wie für die Desulfurierung des Thiirans oben beschrieben. Tab.6 enthält die Konzentrationen an NaSC₆H₅ und S₈; die äquimolare Menge S₈ (letzter Versuch der Tab.6) löste sich allerdings nicht ganz in der NaSC₆H₅-Lösung.

Tab.6. Entschwefelung des Triphenylthiirans (0.723 M) in $[D_6]$ DMSO bei 34°C unter Argon; Katalyse mit $NaSC_6H_5$ bzw. $NaSC_6H_5$ + Schwefel

<u>71</u> M	$NaSC_6H_5$ mM (mol%)	S_8 mM (mol%)	$10^5 \cdot k_{1\psi}$ s^{-1}	$\gamma(t=0)$ %	$100 \cdot k_2$ $M^{-1}s^{-1}$
0.665	70.0 (10.5)	- -	1.47 ± 0.06	67.0	2.10
0.665	70.0 (10.5)	17.1 (2.6)	1.19	0.03	87.7
0.633	86.7 (13.7)	- -	2.00	0.12	56.4
0.665	69.9 (10.5)	- -	1.44	0.06	68.7
0.665	69.9 (10.5)	68.4 (10.3)	1.12	0.03	98.3
					1.60

Abb.10 (rechts) zeigt eindrucksvoll, daß Zusatz von Schwefel zur Katalysatorlösung den Sofortverbrauch verhinderte. Bei Sättigung der Initiatorlösung ging der Sofortverbrauch auf null zurück, während ein 4:1 Verhältnis von $C_6H_5S^-$ und S dazu nicht ausreichte.

Dieses Experiment stützt den Schluß, daß $C_6H_5S^-$ besonders aktiv oder vielleicht sogar der einzige aktive Katalysator ist. Im Zuge der Reaktion führt der austretende Schwefel zum Gleichgewicht mit Polysulfiden, wobei Thiophenolat in der Konzentration vermindert wird; die Gesamtzahl der anionischen Ladungen bleibt jedoch konstant. In Kap.5.5.1 wird von der außerordentlichen Geschwindigkeit die Rede sein, mit der sich die Polythiolat- und Polysulfid-Gleichgewichte einstellen. Die Thiiran-Entschwefelung geht dabei in den langsameren quasi-stationären Bereich über, der durch obige $k_{1\psi}$ -Werte erfaßt wird.

5.2.3 Stoppversuche

Der soeben gezogene Schluß auf die hohe Aktivität des $C_6H_5S^-$ ist nicht verbindlich. Es sind einleitende Elektronenübergänge denkbar, aus denen $C_6H_5S^\cdot$ oder Schwefel-Radikal-anionen hervorgehen. Kann man die Entschwefelung

mit Natriumthiophenolat stoppen? Gegen das Auftreten von Radikalen sprach die Tatsache, daß die NMR - Signale während der Messung nicht durch Kern - Elektronen - Spinkopplung verbreitert wurden.

Setzte man der mit 5 mol% Thiolat induzierten Desulfurierung nach 17 min 10 mol% 1,4 - Dinitrobenzol zu, schlug die tief - rotbraune Lösungsfarbe sogleich in blaßgelb um und die Entschwefelung kam zum Stillstand (Abb.11). Ein Kontrollversuch lehrte, daß 1,4 - Dinitrobenzol bei Umsetzung mit NaSC_6H_5 in DMSO bei 25°C (10min) in rascher Reaktion 4 - Nitrodiphenylsulfid (82%) ergab. Eine Nitrogruppe wird nach einem $\text{S}_{\text{RN}}1$ - Mechanismus substituiert⁹⁰⁾, wie ein

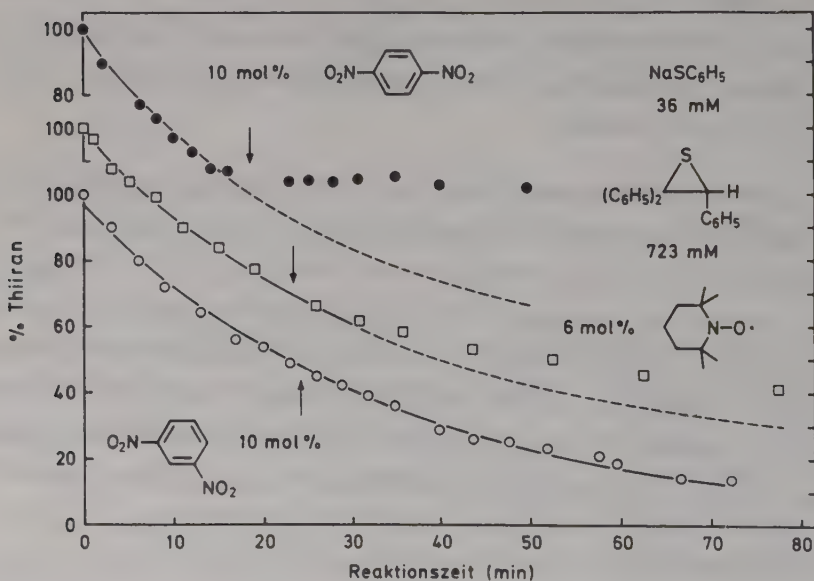


Abb.11. Triphenylthiiran und 5 mol% NaSC_6H_5 in $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ bei 34°C; Beeinflussung der katalytischen Entschwefelung durch 10 mol% 1,4 - Dinitrobenzol, 10 mol% 1,3 - Dinitrobenzol oder 6 mol% TEMPO

präparativer Versuch lehrte. Es sei daran erinnert, daß nucleophile aromatische Substitution in DMSO besonders rasch abläuft.

Als Stoppreagentien erwiesen sich Elektrophile, die rasch NaSC_6H_5 aufzehren, als wirksam: Methyljodid, Bleinitrat, Trimethylsilylchlorid, Trifluoressigsäure und 2,4-Dinitrochlorbenzol. Weitere Stoppreagentien sind nicht so klar als Elektrophile zu kennzeichnen: NO (gasförmig), Diphenyl-trinitrophenylhydrazyl (Goldschmidt-Radikal), Wurster-Salz (als Perchlorat) und Nitrosobenzol. Ohne Wirkung waren dagegen Tetramethylpiperidinoxyl (TEMPO), Hydrochinon, Tetramethyl-p-phenylendiamin, Di(3-tert-Butyl-4-hydroxy-5-methylphenyl)sulfid, Thiobenzophenon, 1,3-Dinitrobenzol.

Mit Bleinitrat fiel nach 2 Minuten schwarzes, flockiges PbS aus. Das S^{2-} -Anion tritt somit ebenfalls im quasistationären System auf; seine Bildung führt zum Verschwinden anderer anionischer Schwefelspecies, wobei aus $\text{C}_6\text{H}_5-\text{S}_x^-$ wohl Diphenyldi- oder -polysulfid entsteht. Das Goldschmidt-Radikal und Nitrosobenzol gelten als typische Radikalfänger. Reagenzglasversuche zeigten jedoch, daß beide in DMSO bereits mit Thiophenolat-Anion reagierten. Dabei traten die gleichen Farbänderungen wie im NMR-Versuch mit 59 auf. Das freie Radikal TEMPO verlangsamte die Entschwefelung, brachte sie aber nicht zum Erliegen (Abb.11). Die dunkelrotbraune Farbe blieb auch Tage nach dem Versuch erhalten und verbreiterte NMR-Signale bewiesen, daß das freie Radikal noch vorhanden war. Spin-Traps wie TEMPO sollen mit Thiylradikalen sehr schnell reagieren (k_2 für Phenylthiyl-Radikal und 2-Methylnitrosopropan $1.7 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) 91).

Die Stoppversuche weisen die katalytische Aktivität anionischen Species zu; freie Radikale sind wenig wahrscheinlich. Nicht völlig auszuschließen ist das Auftreten von Radikationen sehr kurzer Lebensdauer im Polysulfidgemisch.

5.2.4 Einfluß von Sauerstoff und Wasser

An der Luft wurde die dunkelrotbraune Farbe einer DMSO - Lösung von Natriumthiophenolat + Schwefel in Minuten blaßgelb. Einen Entschwefelungsversuch in O_2 - gesättigter Lösung zeigt Abb.12. Die durchgezogene Kurve gibt den Verlauf unter Argon wieder. Nach ca. 20min hellte sich die Reaktionslösung auf und die Desulfurierung kam langsam zum Erliegen (noch 25 - 30% 59 nach 5h). Langsame Autoxidation des $NaSC_6H_5$ und Übergang höherer Polysulfid - anionen in Schwefel erklärt diesen Befund befriedigend.

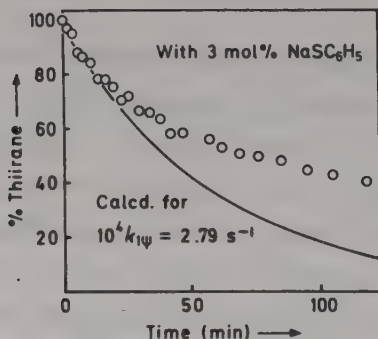


Abb.12. Entschwefelung von 59 mit 3 mol% Natriumthiophenolat unter O_2

Das hygroskopische $[D_6]$ DMSO enthielt trotz Trocknung mit Molekularsieb Restwasser ($<0.2\text{mol}\%$). Thiophenolat ist in Wasser eine schwache Base ($pK_S \approx 8.6$). Es war nötig zu prüfen, ob Wasserspuren die Aktivität von $C_6H_5S^-$ in DMSO beeinflussen. Ein eigener Versuch lehrte, daß ein zusätzlicher Tropfen Wasser die Geschwindigkeitskonstante der mit 3 mol% $NaSC_6H_5$ - katalysierten 59 - Entschwefelung nicht beeinflusste.

5.2.5 Lösungsmittelabhängigkeit

Spielt DMSO eine aktive Rolle bei der katalytischen Entschwefelung? Der Eigenzerfall von 59 in $[D_6]$ Aceton verlief nach 1. Ordnung und war etwas langsamer als in DMSO ($k_1 = 9.03 \cdot 10^{-9} \text{ s}^{-1}$). NaSC_6H_5 war in $[D_6]$ Aceton löslich und die katalysierte Schwefelextrusion verlief wie in DMSO, nur war k_2 etwa um die Hälfte kleiner. Man fand einen "Sofortverbrauch" in gleicher Größenordnung und nach etwa 50% Umsatz schied sich Schwefel aus der Reaktionslösung ab. Tab.7 bietet "korrigierte" Meßwerte und Abb.13 zwei Umsatzkurven. Beim dritten Versuch der Tab.7 betrug der Sofortverbrauch 14%.

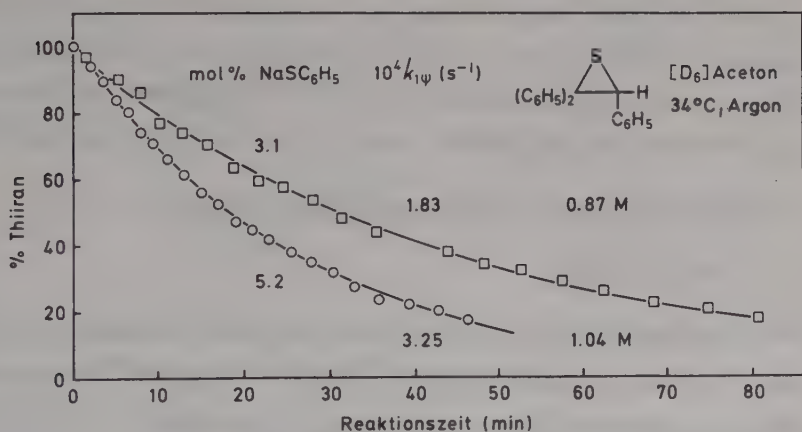


Abb.13. Nucleophile Katalyse der 59 – Entschwefelung mit Natriumthiophenolat in $[D_6]$ Aceton; Korrigierte Kurven

Bei Doppelversuchen erwiesen sich die $k_{1\psi}$ – Werte als gut reproduzierbar und die errechneten k_2 – Werte stimmen sehr gut überein (Tab.7). Der k_2 – Wert in DMSO ist 2.1mal größer als in Aceton, während der Beschleunigungsfaktor gegenüber dem Eigenzerfall mit 700 000 gleich ist.

Tab.7. Entschwefelung von 59 (0.723 M) in [D₆]Aceton bei 34°C unter Argon;
Variation der NaSC₆H₅ - Konzentration

<u>71</u>	NaSC ₆ H ₅	10 ⁴ · k _{1ψ}	d1/2	10 ³ · k ₂
M	mM (mol%)	s ⁻¹	min	M ⁻¹ s ⁻¹
0.87	28.2 (3.24)	1.83 ± 0.03	63.0	6.50
0.86	28.2 (3.27)	1.78 ± 0.03	64.8	6.32
1.04	50.9 (4.89)	3.25 ± 0.03	35.5	6.39
1.16	50.9 (4.38)	3.34 ± 0.05	35.7	6.36

Die präparative Entschwefelung von Tetraphenylthiuran (60) mit Natriumthiophenolat in DMF zeigte die gleiche Katalyse wie in DMSO oder Aceton. Dipolar aprotische Elektronenpaardonor - (EPD) - Lösungsmittel, in denen anionische Nucleophile besonders aktiv sind, scheinen für diese Katalyse günstig zu sein.

5.3 Kinetische Versuche mit anderen nucleophilen Agentien

5.3.1 Natriumtetrasulfid

Natriumtetrasulfid und Natriumsulfid wurden unter Ausschluß von Luft und Wasser in flüssigem Ammoniak aus den Elementen hergestellt⁹²⁾. Natriumtetrasulfid ist ein orangegelbes Pulver, das an Luft hygroskopisch ist und schnell ölige Polysulfane ergibt. Die [D₆]DMSO - Lösung war tiefgrün bereits in kleinen Konzentrationen. Im Zusammenhang mit dem Nachweis von S₃ ·⁻ und S₄ ·⁻ Radikal - anionen in solchen Lösungen durch F. SEEL⁹³⁾ erschien es wertvoll, dieses Polysulfid auf die Fähigkeit zur katalytischen Entschwefelung zu prüfen. Führt es auch zu einem Sofortverbrauch oder erhält man sofort eine Gleichgewichtsmischung verschiedener Polysulfide? In Vorversuchen zeigte sich, daß Na₂S₄ wie NaSC₆H₅ nach pseudoerster Ordnung entschwefelte und sofort eine dunkelrotbraune Lösung erzeugte. k_{1ψ} war unabhängig von der Startkonzentra-

tion des Thiirans. Ich führte die Konzentrationsvariation mit der gleichen Katalysatorlösung durch, was Wägefehler reduzierte und einen gleichbleibenden Gehalt über mehrere Messungen hinweg wahrscheinlich machte. Man variierte die Volumina der Katalysatorlösung; aufgrund unterschiedlicher Gesamtvolumina änderte sich die Thiiran-Konzentration in Tab.8 leicht, was aber bei pseudoerster Reaktionsordnung ohne Bedeutung ist.

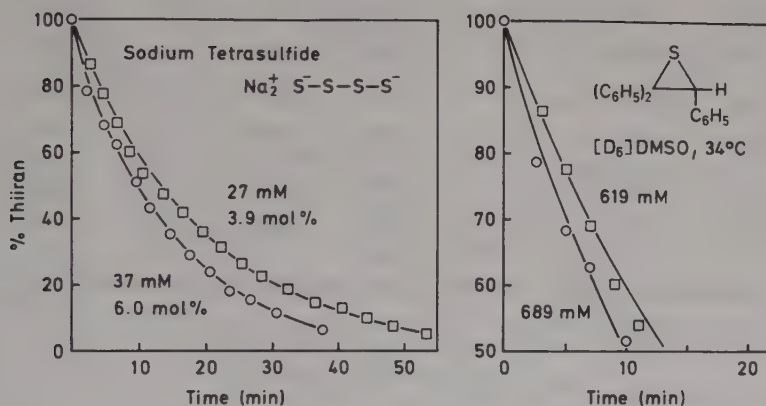


Abb.14. Nucleophile Katalyse bei der Entschwefelung von 59 mit Natriumtetrasulfid in $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ bei 34°C unter Argon

Abb.14 zeigt zwei Messungen, und zwar unkorrigierte Umsatzkurven, d.h. im Falle des Tetrasulfids trat nahezu kein oder nur geringer "Sofortverbrauch" auf, wie das Diagramm rechts lehrt. Die y -Werte der Tab.8 bieten den auf die reale Nullzeit errechneten Thiiran-Gehalt. Dies darf als weiterer Hinweis dafür gelten, daß im Falle des NaSC_6H_5 nach der schnellen Anfangsphase neben Thiophenolat Polysulfide Kettenträger der Desulfurierung sind. Bei höheren Umsätzen fiel kristalliner Schwefel aus, das "Abrollprodukt" von Oligothioliat-Ketten.

Tab.8. Desulfurierung des Triphenylthiirans (59) mit Na_2S_4 in $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ unter Argon bei 34°C ; Variation der Einwaage - Konzentration des Katalysators

Na_2S_4 mM (mol%)	59 M	$10^4 \cdot k_{1\psi}$ s^{-1}	$\gamma(t=0)$ %	$t_{1/2}$ min	$100 \cdot k_2$ $\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$
11.8 (1.50)	0.788	3.14 ± 0.06	95.0	36.8	2.65
16.9 (2.24)	0.754	4.43	95.8	26.1	2.62
21.7 (3.00)	0.723	6.57	96.3	17.6	3.03
26.7 (3.88)	0.689	8.47	99.0	13.6	3.17
33.0 (5.09)	0.648	10.3	95.6	11.3	3.11
37.2 (6.01)	0.619	11.2	97.3	10.4	3.00

Trägt man $k_{1\psi}$ gegen mM Na_2S_4 auf, erhält man eine Gerade (Abb.8) mit $k_2 = 3.30 \cdot 10^{-2} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$:

$$k_{1\psi} = 3.30 \cdot 10^{-2} [\text{M Na}_2\text{S}_4] - 7.7 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

Aus den k_2 - Werten der Tab.9 wurde der Mittelwert und die Standardabweichung der Einzelmessung und des Mittelwerts Δk_2 bestimmt,

$$\overline{\Delta k_2} = 2.37 \cdot 10^{-3} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1} \quad (8.1\%)$$

$$\overline{\Delta k_2} = 9.7 \cdot 10^{-4} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1} \quad (3.5\%)$$

Die Abszisse wird bei 2.4 mM Na_2S_4 geschnitten. Hier trat ein Phänomen auf, das auch in anderen Fällen gefunden wurde (z.B. bei cis - Stilbenepisulfid). Ein bescheidener, aber konstanter Anteil des Katalysators wird durch unbekannte Einflüsse verbraucht und ergibt eine Verfälschung der "aktiven" Katalysator - Konzentration derart, daß die Gerade nicht mehr den Koordinatenursprung schneidet. Dieser "Blindverbrauch" war hier recht klein und kann auf Meßfehlern in $k_{1\psi}$ beruhen.

Das k_2 des Na_2S_4 ist um den Faktor 2.5 größer als k_2 von NaSC_6H_5 . Möglicherweise ist S_4^{2-} ein stärkeres Nucleophil als Thiophenolat, da die negativen Ladungen nicht in Konjugation mit einem Phenylkern treten können; auch ist daran zu denken, daß das S_4 -Anion zwei negative Ladungen birgt. Alle nichtradikalischen Species in der Lösung müssen Dianionen sein.

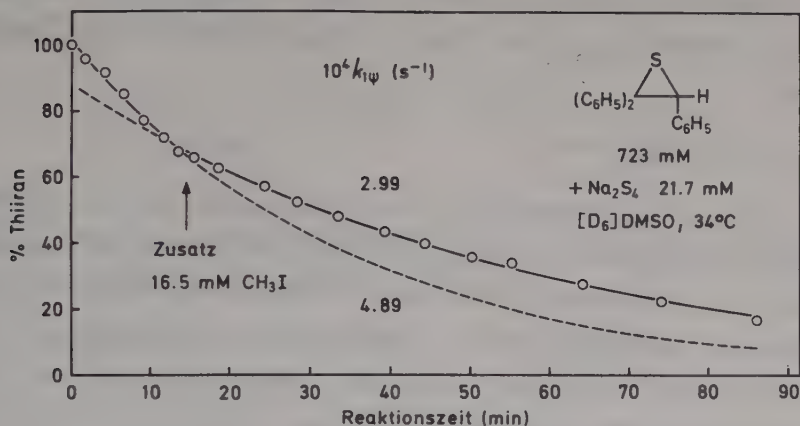
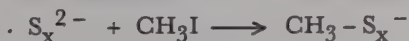


Abb.15. Na_2S_4 -Katalyse (21.7 mM) der Entschwefelung des Triphenylthiirans; 16.5 mM Methyljodid

Abb.15 illustriert einen Versuch, bei dem nach 15 min eine unzureichende Menge Methyljodid zugesetzt wurde. 59 wurde mit 21.7mM Na_2S_4 entschwefelt ($k_{1\psi} = 4.9 \cdot 10^{-4} \text{s}^{-1}$). Der Zusatz von 16.5mM CH_3I entsprach 38% der negativen Ladungen im Na_2S_4 ; nun lief die Reaktion mit $k_{1\psi} = 3.0 \cdot 10^{-4} \text{s}^{-1}$ weiter, was einer Verlangsamung um 38% entspricht. Ein CH_3I desaktiviert durch Beseitigung einer negativen Ladung.



Sofortiges Abbrechen der Reaktion und Verschwinden der dunkelrotbraunen Farbe

wurden erzielt, wenn etwas mehr als 2 Äquivalente Stoppreagenz zugesetzt wurden: Methyljodid, Diphenylpikrylhydrazyl, Wurstersalz (ClO_4^-) und Bleinitrat; letzteres ergab eine farblose Lösung mit schwarzen PbS - Flocken.

Die Polarität des Lösungsmittels spielt auch hier eine wichtige Rolle. Versetzte man 600 μl reagierende DMSO - Lösung mit 500 μl CDCl_3 , verschwand die dunkelrotbraune Farbe fast völlig. Die Entschwefelung lief 15mal langsamer weiter.

5.3.2 Natriumsulfid

Farbloses, wasserfreies Na_2S war in DMSO nahezu unlöslich. Lösungsvermittlung durch 18 - Dibenzo - Krone - 6 schlug fehl, da sich der Kronenether nicht in der erforderlichen Menge löste. Ich erzeugte eine feine Na_2S - Suspension im Ultraschallbad (2 - 3h). Nach Zugabe zum Triphenylthiiran klärte sich die "Milch" in 10 - 15 s. Die zunächst farblose Thiiranlösung wurde gelb, blaßgrün, türkis, blau und schließlich tiefrotbraun. Nach ca. 60 - 70% Umsatz fiel kristalliner Schwefel aus.

Ungeachtet der kurzen Lösungsverzögerung zu Beginn stellte man wie beim Thiophenolat einen deutlichen Sofortverbrauch fest (y - Funktion in Tab.9). Das rechte Diagramm der Abb.16 bietet einen vergrößerten Ausschnitt des linken. Die hohe Ladungskonzentration im Sulfid - dianion löst eine im Vergleich zum Tetrasulfid schnelle Entschwefelung aus. Anschließend bildet sich die rotbraune Polysulfid - Mischung, die mit ähnlicher Geschwindigkeit desulfuriert wie das Tetrasulfid - dianion. In Tab.9 werden die Versuche aufgelistet, deren graphische Auswertung in Abb.8 lehrt, daß $k_2 (\text{S}^{2-})$ doppelt so groß ist wie $k_2 (\text{C}_6\text{H}_5\text{S}^-)$. Die Zahl der Ladungen des Initiators legt die Zahl der wachsenden Polysulfidketten fest; die Art des eingesetzten sulfidischen Nucleophils scheint von sekundärer Bedeutung zu sein.

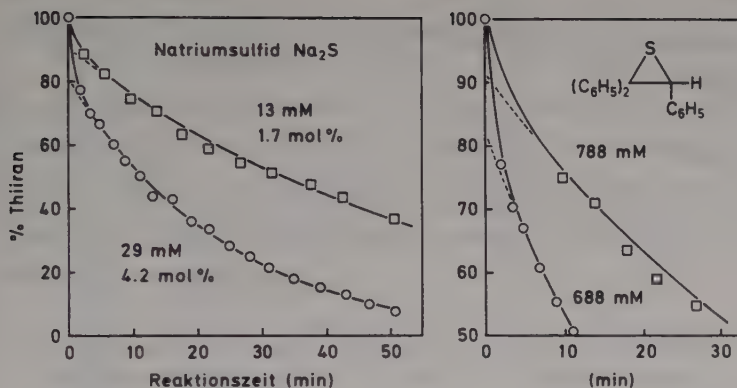


Abb.16. Zwei Umsatzkurven der Entschwefelung des Triphenylthiirans mit Na_2S ; "Sofortverbrauch" deutlich erkennbar

Allerdings bedarf der Erörterung, warum $k_2 (\text{S}_4^{2-})$ um 24% größer gefunden wurde (Abb.8). Sollten doch nach kurzer Anlaufphase die mit Na_2S und mit Na_2S_4 gestarteten Systeme identisch werden. Ein Wägefehler oder mangelnde Reinheit eines der beiden Initiatoren könnte verantwortlich sein. Bei Versuchen mit substituierten Triphenylthiiranen (Kap.6.3) war $k_2 (\text{S}_4^{2-})$ meist doppelt so groß wie $k_2 (\text{C}_6\text{H}_5\text{S}^-)$.

$$k_{1\psi} = 2.66 \cdot 10^{-2} [\text{M Na}_2\text{S}] - 5.90 \cdot 10^{-5} \text{s}^{-1}$$

$$\Delta k_2 = 1.14 \cdot 10^{-3} \text{M}^{-1} \text{s}^{-1} \quad (4.7\%)$$

$$\overline{\Delta k_2} = 6.6 \cdot 10^{-4} \text{M}^{-1} \text{s}^{-1} \quad (2.7\%)$$

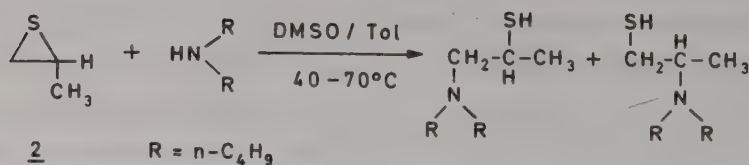
Der "Blindverbrauch" an Na_2S (Abb.8) war klein ($k_{1\psi} = 0$ für $x = 0.8 \text{ mM}$).

Tab.9. S - Abspaltung aus 59 in [D₆]DMSO unter Argon bei 34°C mit Na₂S - Suspension

Na ₂ S mM (mol%)	<u>59</u> M	10 ⁴ · k _{1ψ} s ⁻¹	γ(t=0) %	t _{1/2} min	100 · k ₂ M ⁻¹ s ⁻¹
12.8 (1.7)	0.788	2.98 ± 0.07	91.0	38.8	2.33
23.4 (3.2)	0.723	5.34 ± 0.10	88.8	21.6	2.28
29.0 (4.2)	0.688	7.17 ± 0.13	82.2	16.1	2.47
35.6 (5.5)	0.649	8.67 ± 0.16	83.7	13.3	2.44
40.1 (6.5)	0.619	10.29 ± 0.21	76.8	11.2	2.57

Bei Stoppversuchen wurde die Menge des Reagenz so gewählt, daß pro Ladung des S²⁻ etwas mehr als 1 Äquivalent zugesetzt wurde. Methyljodid, p-Dinitrobenzol und Diphenylpikrylhydrazyl brachten die Entschwefelung zum Stillstand.

5.3.3 Piperidin



Aliphatische Thiirane liefern mit Aminen meist Ringöffnungsprodukte. KA-KIUCHI et al.⁹⁴⁾ erhielten aus Propylensulfid mit Dibutylamin in DMSO/Toluol (10:7) die isomeren Dibutylaminopropanthiole zu 48%; Propylen wurde nicht nachgewiesen. Die Reaktion folgte zu Beginn der 2.Ordnung, später jedoch der 3.Ordnung. Man fand k₂ - Werte von 3.1 · 10⁻⁵ (45°C) - 5.4 · 10⁻⁵ (60°C) M⁻¹s⁻¹. In reinem Toluol war k₂ um 2 Größenordnungen kleiner. Der Wert

von kinetischen Versuchen bei so geringer Produkterfassung ist zweifelhaft.

Bei Triphenylthiiran fand ich primäre und sekundäre Amine als Katalysatoren der Entschwefelung tauglich. Genauer untersucht wurde die Reaktion mit Piperidin. Mit allen Aminen wiesen die Umsatzkurven eine ausgeprägte Induktionsperiode auf. Abb.17 zeigt, wie t_1 definiert wurde: Zeitabstand des Schnittpunkts der extrapolierten Umsatzkurve pseudoerster Ordnung mit der 100% - Ordinate vom realen Nullpunkt.

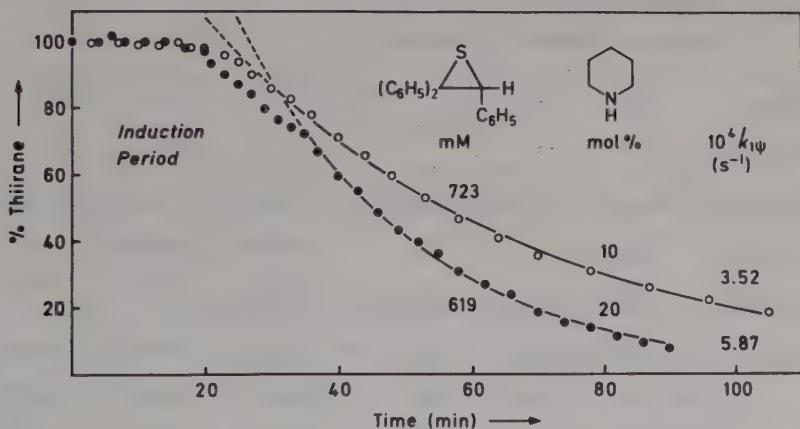


Abb.17. Entschwefelung des Triphenylthiirans unter Piperidin - Katalyse; Umsatzkurven mit Induktionszeit

Während der ersten 20min passierte nicht viel, die Reaktionslösung wurde blaßgrün. Danach begann der Umsatz zuzunehmen und nach einer Übergangsphase wurden die Umsatzkurven nach 1.Ordnung auswertbar. In der Übergangsphase änderte sich die Farbe über grünbraun nach dunkelrotbraun. Im ^1H -NMR - Spektrum wanderten dabei das Wassersignal und die CH_2 - Resonanzen des Piperidins ins Tieffeld, was eine chemische Veränderung des Amins anzeigt. Abweichend von der thiolat - initiierten Entschwefelung kam es hier nicht zur

Abscheidung des S₈ aus der farbigen Lösung. Die Bildung des Triphenylethylens war vollständig.

Die Reproduzierbarkeit der Induktionsperiode war gut und die der $k_{1\psi}$ -Werte leidlich (Tab.10). Die wie üblich ermittelten k_2 -Werte schwankten aber kaum stärker als bei den thiolat-katalysierten Reaktionen ohne Induktionsperiode (Abb.18).

Tab.10. Desulfurierung von 59 in [D₆]DMSO unter Argon bei 34°C mit verschiedenen Piperidin-Konzentrationen

Piperidin mM (mol%)	<u>59</u> M	t _I min	10 ⁴ · k _{1ψ} s ⁻¹		t _{1/2} min	10 ³ · k ₂ M ⁻¹ s ⁻¹
144.5 (20.0)	0.723	22	6.01	± 0.12	19.2	4.16
144.5 (20.0)	0.723	22	5.86	0.12	19.7	4.05
72.3 (10.0)	0.723	23	3.14	0.10	36.8	4.34
39.5 (5.0)	0.789	28	1.95	0.03	59.3	4.93
72.3 (10.0)	0.723	24	3.52	0.05	32.8	4.87
100.2 (20.0)	0.667	23	4.49	0.05	25.8	4.48
124.0 (25.0)	0.619	25	5.87	0.15	19.7	4.73

$$k_{1\psi} = 4.88 \cdot 10^{-3} [\text{M Pip}] - 2.0(0) \cdot 10^{-5} \text{s}^{-1}$$

$$\Delta k_2 = 1.14 \cdot 10^{-4} \text{ M}^{-1} \text{s}^{-1} \quad (4.7\%)$$

$$\overline{\Delta k_2} = 6.6 \cdot 10^{-5} \text{ M}^{-1} \text{s}^{-1} \quad (2.7\%)$$

Die Induktionsperiode lehrt, daß Piperidin nicht der eigentliche Katalysator ist; letzterer wird erst während einer Anlaufphase gebildet und enthält vermutlich eine N-gebundene Thiolat-Funktion. Auf den Piperidin-Einsatz bezogen, ist die Entschwefelung 2.8mal langsamer als die von Thiophenolat induzierte.

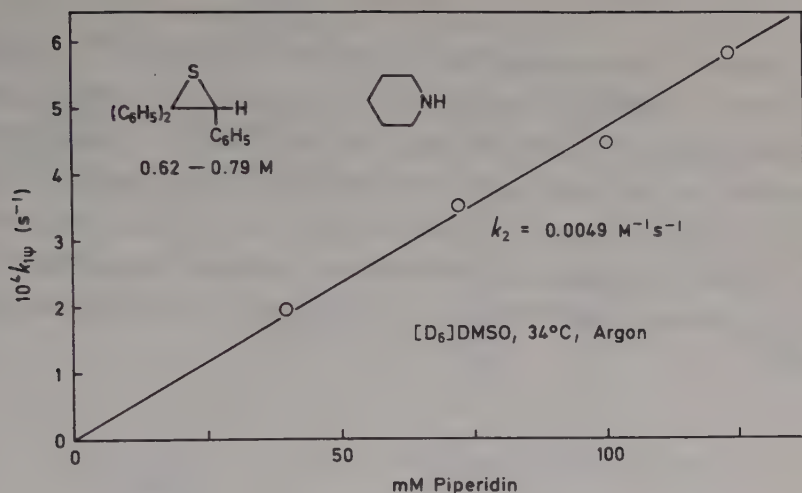
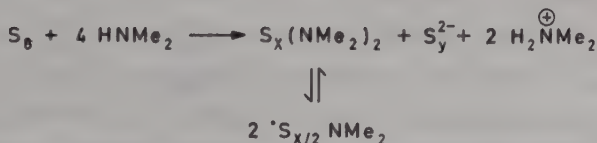


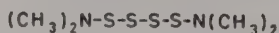
Abb.18: Piperidin – Katalyse der Entschwefelung von 59; Auftragung von $k_{1\psi}$ gegen mM Piperidin

Es wurde beschrieben, daß Schwefel sich in sekundären Aminen mit roter Farbe löst, ohne daß die Natur der farbigen Spezies geklärt wurde. Es sollen anionische Polysulfide und Aminpolysulfide entstehen⁹³⁾, zum Beispiel

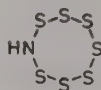


Aliphatische primäre und sekundäre Amine bilden mit Schwefel Lösungen, die den elektrischen Strom gut leiten, was die Bildung von Elektrolyten anzeigt⁹⁵⁾ (tertiäre Amine und Pyridinbasen reagieren deutlich schlechter). In den farbigen Lösungen wiesen HODGSON und Mitarbeiter⁹⁶⁾ mittels ESR – Spektroskopie freie Polysulfid – Radikale nach, die auch die Farbträger sein sollen.

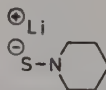
Kovalente Bisdialkylaminopolysulfane sind seit 1895 bekannt⁹⁷⁾. JENNE und BECKE - GOEHRING isolierten Bis - dimethylamino - tetrasulfan (42) und Heptaschwefelimid (67) als Beispiele dafür, daß N - H und - S - isoelektronisch austauschbar sind und daß S und N hohe Affinität zueinander besitzen⁷⁰⁾. Gut könnte man sich die Spezies 68 als verantwortlich für die Thiiran - Entschwefelung vorstellen; im Quasistationaritätsbereich würden daraus Aminpolysulfid - anionen 69 aufgebaut. BARTON et al. bereiteten 68 und fanden es bei 20°C stabil⁹⁸⁾.



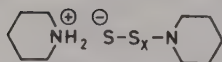
42



67



68



69

Die Entstehung von kovalenten N - S Bindungen vermag die Veränderung der Piperidin - Protonen während der Entschwefelung zu erklären. Der Ersatz eines H durch S sowie das Auftreten des Piperidinium - ions und 68, 69 verschieben die Resonanzen des α - CH₂ ins Tieffeld. Die Einbeziehung des Piperidinium - ions in den Protonenaustausch H₂O/HN(CH₂)₅ in DMSO läßt dieses Signal um 0.8 ppm ins Tieffeld wandern (Abb.19).

Wenn die rote DMSO - Lösung von Piperidin und S₈ die Spezies RS⁻ enthält, sollte dann nicht die Umsetzung sofort starten, die Induktionszeit aufgehoben sein?

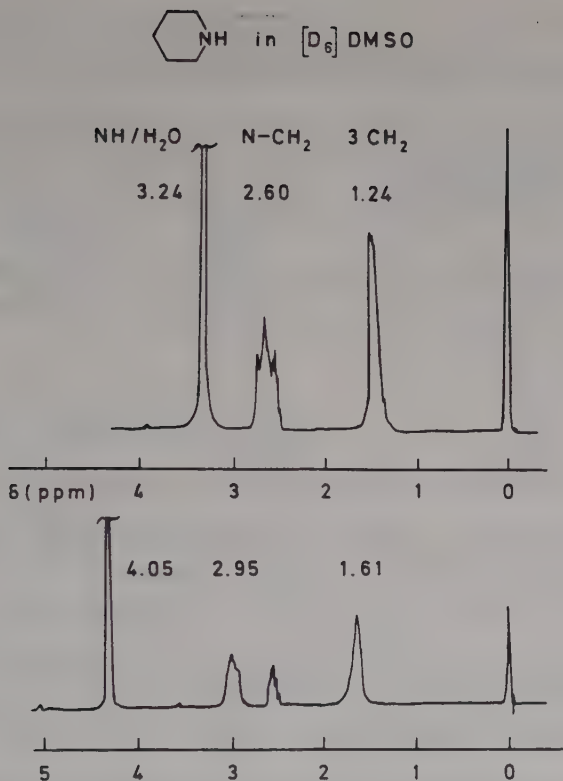


Abb.19. ^1H -NMR - Spektrum des Piperidins in $[D_6]\text{DMSO}$ (oben) und nach Zusatz von S_8 (unten)

Dies war tatsächlich der Fall, als man eine Lösung von S_8 und 4 Mol-äquivalenten Piperidin, durch mehrstündiges Rühren in $[D_6]\text{DMSO}$ bereitet, als Katalysator verwendete (Abb.20). Die Umsatzkurven mit und ohne Induktionsperiode waren in den $k_{1\psi}$ -Konstanten sehr ähnlich. Auch wenn das Verhältnis Piperidin : S 1:1 betrug, wurde (Tab.11), gab es keine Induktionszeit. Die Reproduzierbarkeit der $k_{1\psi}$ - und k_2 -Werte war nicht sonderlich gut; eine

Korrelation zwischen $k_{1\psi}$ und S:N - Verhältnis trat nicht auf.

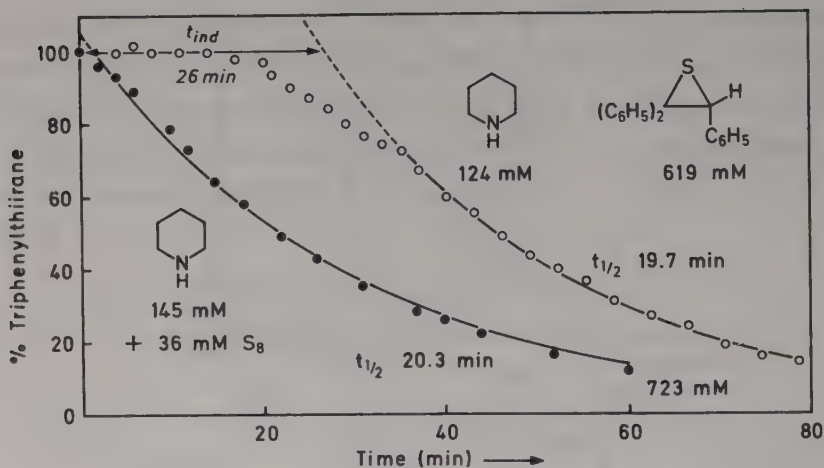


Abb.20. Entschwefelung von 59 mit 20mol% Piperidin (links) und mit einer Lösung von 20mol% Piperidin und 5mol% S_8 in $[D_6]DMSO$

Tab.11. Entschwefelung von 59 (0.723 M) in $[D_6]DMSO$ unter Argon bei $34^\circ C$ mit Piperidin (0.145 M) und variablen S_8 - Zusätzen

S_8 mM (mol%)	S:N	$10^4 \cdot k_{1\psi}$ s^{-1}	$t_{1/2}$ min	$10^3 \cdot k_2$ $M^{-1}s^{-1}$
18.0 (2.5)	1:1	6.09 $\pm$ 0.09	19.0	4.20
36.2 (5.0)	2:1	5.68	20.3	3.92
72.0 (10.0)	4:1	7.78	14.9	5.36

Stoppversuche belegen zusätzlich die enge Verwandtschaft von Piperidin- und Thiolat-Entschwefelung. Methyliodid, äquimolar zu Piperidin zugesetzt, führte sofort zu Entfärbung und Reaktionsstillstand (S_8 fiel nicht aus).

Gasförmiges NO brachte die Entschwefelung schnell zum Erliegen. Unter Aufhellung nach orange fiel kristalliner Schwefel aus. NO oxidiert vermutlich S_x^{2-} oder $(CH_2)_5N-S^-$; die orange Lösung könnte auf das von SEEL vorgeschlagene Nitrosyldisulfidanion $ON-S_2^-$ (rotorange) hindeuten, das aus Reaktion von NO mit $S_x^\cdot$ Radikalanion entstehen soll⁹⁹).

Das Nitroxylradikal TEMPO verhielt sich wie beim Stoppversuch mit Thiophenolat (siehe 5.2.3); die katalytische Entschwefelung wurde nur wenig verlangsamt.

5.3.4 Andere Amine und Lösungsmittel

Auch bei Verwendung anderer Amine färbten sich die Lösungen nach einer Induktionszeit über grün langsam dunkelrotbraun. Primäre Amine wie Ethylendiamin und *tert*-Butylamin waren in den k_2 -Werten etwa gleich aktiv wie Piperidin, während tertiäre wie Diazabicyclooctan (DABCO) oder Triethylamin um eine Zehnerpotenz langsamer reagierten (Tab.12). Als tertiäres Amin und nicht als Phosphin verhielt sich Tris(dimethylamino)phosphin (HMP), das nach pseudoerster Ordnung sehr langsam entschwefelte. *p*-Dimethylaminopyridin (DMPA) – ein starkes Nucleophil – gehört zu dieser Gruppe. Anilin war fast unwirksam; auf molare Lösung bezogen war die Entschwefelung nur noch 60mal rascher als der Spontanzerfall. Die den Vergleich ermöglichenden k_2 -Werte wurden lediglich aus $k_{1\psi}$ durch Division mit der Initiator-Konzentration gewonnen. Diese Werte sind weniger sicher als die der Thiolate, denen Konzentrationsvariation zugrunde liegt (Abb.8).

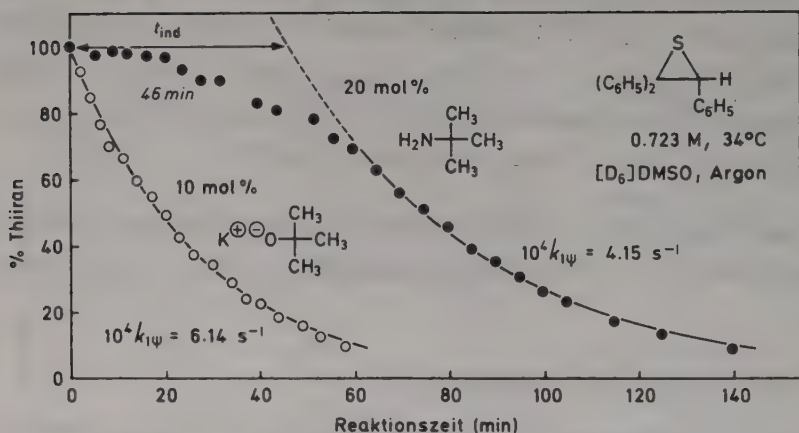


Abb.21. Entschwefelung von 59 mit *tert*-Butylamin und Kalium-*tert*-butanolat

Tab.12. S - Abspaltung aus 59 (0.723 M) in $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ unter Argon bei 34°C mit verschiedenen Aminen

Amin	mM (mol%)	t_I min	$10^5 \cdot k_{1\psi}$ s^{-1}	$t_{1/2}$ min	$10^4 \cdot k_2$ $\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$
Ethylendiamin	145.0 (20.0)	26	62.8 ± 1.70	18	43.3
<i>tert</i> -Butylamin	145.0 (20.0)	46	41.5	18	28.6
DABCO	72.3 (10.0)	270	4.43	261	6.13
Triethylamin	72.3 (10.0)	130	3.33	347	4.61
DMAP	72.3 (10.0)	750	1.54	750	2.13
HMP	72.3 (10.0)	400	0.92	1260	1.27
Anilin	72.3 (10.0)	--	0.009	1102	0.012

Ethylendiamin und *tert*-Butylamin stehen in den k_2 -Werten nur wenig hinter Piperidin zurück (Tab.12). Tertiäre Amine waren um rund eine Zehnerpotenz langsamer und wiesen Induktionszeiten von vielen Stunden auf.

Amine entschwefeln auch in $[D_6]$ Aceton. Die Messungen der Tab.13 sind nur provisorische, da zu wenig Punkte erfasst wurden. Wenn man die nicht gesicherte erste Reaktionsordnung annimmt, sind die Entschwefelungen in Aceton 4 – 6 mal langsamer als in DMSO.

Tab.13. Entschwefelung von 59 (0.723 M) in $[D_6]$ Aceton bei 34°C unter Argon mit Aminen

<u>59</u> M	Katalysator	mM (mol%)	t_I min	$t_{1/2}$ min
1.03	DABCO	180 (17.5)	200	700
1.12	Piperidin	180 (16.2)	200	150
1.01	Ethylendiamin	181 (17.9)	1000	1000

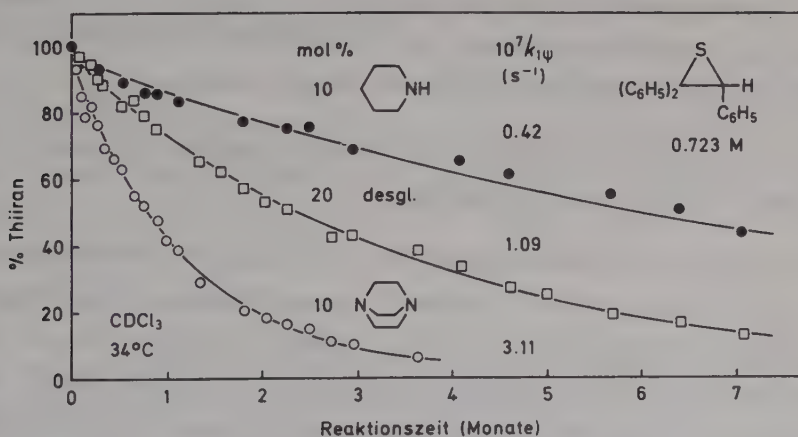


Abb.22. Entschwefelung von 59 in $CDCl_3$ mit Piperidin und DABCO

Aus Löslichkeitsgründen wurden in $CDCl_3$ nur Amine getestet, keine sulfidischen Salze. Die Ergebnisse dieser Versuche unterscheiden sich deutlich von

denen in EPD - Lösungsmitteln. So beobachtete man zum Beispiel:

1. Der Eigenzerfall ist etwa 25 mal rascher als in DMSO bei 34°C.
2. Triphenylphosphin steigert die Geschwindigkeitskonstante des Eigenzerfalls nur um den Faktor 2 (Tab.14).
3. Amine wie Piperidin hemmen den Eigenzerfall, wobei eine Proportionalität zur Konzentration nicht erkennbar ist. DABCO ist nahezu ohne Einfluß.
4. Bei Versuchen ohne Amin war nach Öffnen des abgeschmolzenen Röhrchens unzweifelhaft H₂S - Geruch wahrnehmbar. Zusetzen von Bleinitrat und Übersichten mit Wasser ergab an der Phasengrenze schwarzes, flockiges PbS, das bei Katalyse mit Aminen nicht auftrat.
5. Amine verursachten keine Induktionszeiten (siehe Kap.5.3.3). Der Zerfall war um 3 Größenordnungen langsamer als in DMSO. Die ¹H - NMR - Signale des Piperidins veränderten sich - anders als in DMSO - nicht.
6. Trotz aller Unterschiede fand man in NMR - Spektren und präparativ keine anderen Produkte als Triphenylethylen.

CDCl₃ wurde vom Stabilisator (Ethanol) befreit. Solches Chloroform bildet HCl und Phosgen bei der Autoxidation. Amine könnten unter α - Eliminierung Dichlorcarben erzeugen, aber auch Säure binden. Es ist unklar, ob diese Spezies auftreten und die Entschwefelung beeinflussen. Festzustehen scheint, daß in CDCl₃ anionische Teilchen wie Schwefel - Radikalanionen oder Aminpolysulfide nicht als Kettenträger agieren.

Eine genauere Untersuchung ist erforderlich.

Tab.14. S - Abspaltung aus 59 (0.723 M) in CDCl_3 unter Argon bei 34°C mit Aminen und Triphenylphosphin

Zusatz	mM	mol%	$10^7 \cdot k_{1\psi}$	$t_{1/2}$	$10^7 \cdot k_2$
--	--	--	s^{-1}	d	$\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$
--	--	--	5.17 $\pm$ 0.20	15.8	--
Piperidin	145	20.0	1.14	0.03	70.3
Piperidin	145	20.0	1.09	0.02	73.4
Piperidin	72.3	10.0	0.42	0.02	190
Piperidin	72.3	10.0	0.41	0.01	193
DABCO	144	20.0	5.70	0.15	14.1
DABCO	72.3	10.0	3.11	0.08	25.8
$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	236	30.0	9.55	0.23	8.4
					40.5

5.3.5 Weitere Nucleophile als Initiatoren

Zur stereospezifischen Entschwefelung von Epithiofettsäuren verwendeten Mc GHIE et al.¹⁰⁰⁾ Kalium - n - butylat. Als 59 mit (0.723 M) mit 10 mol% Kalium - tert - butanolat) versetzt wurde, stellte sich ohne Induktionsperiode die bekannte rotbraune Farbe ein [$k_{1\psi} = (6.14 \pm 0.10) 10^{-4} \text{ s}^{-1}$]. k_2 wurde zu $8.49 \cdot 10^{-3} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ bestimmt und liegt zwischen den Werten für Thiolate und primäre/sekundäre Amine.

Nicht jedes Nucleophil kann die Entschwefelung katalysieren. 30 mol% Triphenylphosphin entschwefelten in 7 Tagen 24% 59; nach weiteren 3 Monaten waren noch 68% 59 in der farblosen DMSO - Lösung vorhanden. Triphenylphosphin reagierte nicht katalytisch, sondern stöchiometrisch. Die geringe Geschwindigkeit, verglichen mit der katalytischen Entschwefelung, ist bemerkenswert. Triphenylphosphin war bislang das Reagens der Wahl für die stöchiometrische Desulfurierung von Thiiränen.

Na- oder K-Salze von CN^- , I^- oder SCN^- waren in DMSO unlöslich, wogegen die Tetrabutylammonium-Salze in Lösung gingen. Die genannten Anionen sind besonders in dipolar-aprotischen Solventien gegenüber Alkylhalogeniden hochnucleophil. Bei der Thiiran-Entschwefelung entfalteten sie keine Wirkung! Der Zerfall folgte über Monate hinweg der 1.Ordnung. Die Reaktionslösungen blieben farblos. In Lehrbüchern findet man die Bildung des Rhodanid-ions aus Cyanid und S_8 im wäßrigen Medium; offensichtlich bleibt diese Umsetzung in DMSO aus. Ob die Delokalisierung der negativen Ladung im Rhodanid die Thiophilie des anionischen Schwefels entscheidend schwächt? Bei Cyanid und Iodid trat zu Beginn ein kleiner "Sofortverbrauch" von 59 (11 bzw.4%) auf; eine katalytische Entschwefelung darf ausgeschlossen werden.

Tab.15. Entschwefelung von 59 (0.723 M) in $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ bei 34°C unter Argon mit 5 mol% (36.2 mM) löslicher Tetrabutylammoniumsalze

Zusatz	% Umsatz	nach Tagen	$10^8 \cdot k_{1\psi}$ s^{-1}	
CN^-	64	201	2.05	$\pm$ 0.29
I^-	71	156	2.40	0.33
SCN^-	73	161	2.44	0.28

5.4 Radikale oder Radikalanionen als Zwischenstufen?

5.4.1 Farbeffekte, Literaturdiskussion

Welche Teilchen sind Träger der intensiv rotbraunen Farbe? Eine Fülle von Literaturbefunden befasst sich mit Farbphänomenen in der Schwefelchemie.

Die zweifelsfreie Darstellung und Charakterisierung organischer Thiylradikale gelang U.SCHMIDT¹⁰¹⁾ durch Photolyse von Disulfiden im Stickstoffstrom.

Die Rückdimerisierung wurde durch Ausfrieren der Radikale am Kühlfinger bei -196°C verhindert. Alle untersuchten Radikale waren intensiv farbig. Das rote Phenylthiylradikal ist bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs stabil, rekombiniert bei 165K aber in wenigen Minuten. Andere Thiylradikale waren blauviolett (p-Xenylthiyl) oder grün (α -Naphthylthiyl). Die Lebensdauer von Phenylthiyl betrug 0.1 – 0.5 s bei 70K/0.1 Torr.

Elektronen – liefernde 4 – Substituenten an der Phenylgruppe stabilisieren die Thiylradikale und verschieben ihre Absorption zu größeren Wellenlängen. Einige wurden ESR – spektroskopisch untersucht und zeigten intensive Resonanzen (g – Faktoren von 2.003 – 2.043).

Verschiedene Autoren wiesen darauf hin, daß Radikale vom Typ $\cdot\text{S}-(\text{S})_n-2-\text{S}\cdot$ oder $\text{R}-\text{S}_n\cdot$ stabiler als $\text{R}-\text{S}\cdot$ sind. KENDE und Mitarbeiter fanden, daß $\text{CH}_3\text{S}_2\cdot$ nicht an Olefine addiert, das aktivere Methylthiyl $\text{CH}_3\text{S}\cdot$ jedoch gut¹⁰²⁾. BERGSON bestätigte diese Trägheit durch theoretische Berechnungen¹⁰³⁾; das ungepaarte Elektron soll in einer 3 – Elektronen – 2 – Zentren – Bindung über die beiden terminalen S delokalisiert sein. S_8 wird bei der radikalischen Vinylpolymerisation als Moderator bzw. Hemmer eingesetzt: die gebildeten Polysulfid – Radikale sind weniger reaktiv als die Kohlenstoff – Radikale, die als Kettenträger auftreten.

Polysulfid – Anionen erzeugen in nucleophilen Lösungsmitteln intensive Farben. Deren Entstehung beschäftigte Chemiker seit 1864, als GEITNER¹⁰⁴⁾ Schwefel und Wasser mit Spuren eines basischen Salzes auf 180°C erhitzte und eine tiefblaue Schmelze erhielt, die bei Abkühlen wieder farblos wurde. Eine tiefblaue Lösung ergibt S_8 in flüssigem Ammoniak¹⁰⁵⁾. Jüngere Arbeiten berichten über farbige Lösungen von Alkalipolysulfiden in dipolar – aprotischen organischen Solventien¹⁰⁶⁾.

Woher kommen diese Farben, die nahezu das gesamte sichtbare Spektrum überstreichen? Den wesentlichen Farbträger sieht man heute in den sehr sauerstoffempfindlichen Polysulfid-Radikalanionen $S_x^{\cdot-}$ ($x=2-4$). SEEL und GÜTTLER beobachteten bei der schrittweisen Zugabe von S_8 zu Na_2S_4 in DMF unter striktem Luftausschluß ein Farbenspiel von gelbgrün über blau nach rot¹⁰⁷). Die Identifikation einzelner Spezies war schwierig; aufeinanderfolgende Publikationen dieser und anderer Gruppen enthielten jeweils neue Befunde und Revisionen.

Bei besagtem Zusatz von S_8 zu Na_2S_4 in DMF-Lösung wurde die Lichtabsorption im Sichtbaren in Abhängigkeit vom S:N-Verhältnis aufgezeichnet¹⁰⁷). Durch Dissoziation von S_4^{2-} entstand zunächst gelbgrünes $S_2^{\cdot-}$; Schwefelzusatz erzeugte blaues $S_3^{\cdot-}$, das bei $S:Na \geq 4$ von rotem $S_4^{\cdot-}$ abgelöst wurde. Im Jahre 1975 bestätigten ESR-Messungen als die blaue Spezies¹⁰⁸), während für $S_2^{\cdot-}$ und $S_4^{\cdot-}$ zunächst kein eindeutiger Nachweis gelang. GIGGENBACH¹⁰⁶) hatte das Blau dem $S_2^{\cdot-}$ zugeordnet; CHIVERS und DRUMMOND sprachen sich aufgrund eines Ensembles von spektroskopischen Befunden gleichfalls für $S_3^{\cdot-}$ in der blauen Lösung in HMPT aus¹⁰⁹). $S_3^{\cdot-}$ in einer Silicatmatrix ist übrigens für das Blau des Ultramarins verantwortlich¹¹⁰).

Beim Abkühlen auf $-57^\circ C$ hellte sich die blaue DMF-Lösung des $S_3^{\cdot-}$ durch Dimerisierung zu S_6^{2-} reversibel nach gelb auf. Die Dissoziationskonstante von S_6^{2-} in 2 $S_3^{\cdot-}$ wurde zu $K_{298} = 0.079$ und der molare Extinktionskoeffizient des $S_3^{\cdot-}$ bei 617 nm zu $4850 M^{-1} cm^{-1}$ bestimmt. Das ESR-Signal lag bei $g = 2.029$ mit der großen Halbwertsbreite von 145 Gauss⁹³). Der Nachweis des gelben $S_2^{\cdot-}$, lange umstritten, gelang jüngst in einem synthetischen Sodalith¹¹¹). Für unsere Betrachtung von besonderem Interesse ist das bei hohem S:Na-Verhältnis auftretende $S_4^{\cdot-}$ -Radikal-Anion, das für die rote Farbe verantwortlich sein und bei ca. 510 nm absorbieren soll. Das ESR-

Signal ist schwach und ein Dominieren im Gleichgewicht neben dem energetisch bevorzugten S_3^{2-} tritt nur bei großem Schwefelüberschuß auf⁹³⁾. Zweifel weckt, daß die rote Farbe bei tiefer Temperatur bestehen bleibt und nicht zugunsten des weniger farbintensiven roten S_8^{2-} zurückgeht.

Elektrochemische Reduktion von Schwefel in DMSO führte in Zwei-Elektronenschritten über S_8^{2-} zu S_4^{2-} . MONDON¹¹²⁾ erhielt tiefblaue Lösungen, die in grüngelb übergingen. Die Lichtabsorption von verschiedenen Stadien gleicht exakt der von SEEL beobachteten. Erzeuger der Farbe soll auch hier S_3^{2-} sein. SAWYER et al.¹¹³⁾ ordneten 1973 die Lichtabsorptionen in DMSO Polysulfid-anionen zu und bestimmten molare Extinktionskoeffizienten: S_8^{2-} (492 nm, $\epsilon = 4.0 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), S_6^{2-} (475 nm, $3.8 \cdot 10^3$), S_4^{2-} (420 nm, $0.9 \cdot 10^3$). Blaues S_3^{2-} (618 nm, $4.45 \cdot 10^3$) entsteht durch Dissoziation von S_6^{2-} ($K_{\text{Diss}} S_6^{2-} = 0.077$) und ist in allen Lösungen von Polysulfiden in DMSO oder DMF nachweisbar.

Die Elektronenspektren bei 490–510 nm hängen nach RAUH¹¹⁴⁾ vom n der Polysulfidanionen S_n^{2-} ab, wobei die Wellenlänge mit n wächst. In DMSO und THF ließen sich aus Li_2S und S_8 10 M Lösungen von S in Form von Li_2S_n erzeugen; bei S_8 -Sättigung betrug n_{max} in in DMSO 8–9, in THF 10–11. Die Lösungen in DMSO waren dunkelrot, in THF orangerot. In Methylacetat sollen Kettenlängen bis 100 auftreten. Die Einstellung der Gleichgewichte zwischen verschiedenen Spezies dauerte oft 24 Stunden. In DMSO wurde mit S_3^{2-} , nicht aber mit S_2^{2-} oder S_4^{2-} gerechnet.

5.4.2 UV/VIS – Versuche

Anhand der Elektronenspektren versuchte ich, einiges über die der katalytischen Thiiran-Entschwefelung auftretenden Teilchen zu erfahren. Ich arbeitete unter Argon, verzichtete aber auf den aufwendigen rigorosen Sauerstoff-Aus-

schluß der SEELschen Versuche. Die Titration von Na_2S_4 mit S_8 nach SEEL wurde durch Zuwege von Schwefel zu Na_2S_4 in DMSO vereinfacht nachvollzogen¹⁰⁸). Tab.16 und Abb.23 belegen bei reinem Na_2S_4 ein Maximum bei 617 nm (S_3^-), dessen Extinktion bei steigendem S-Gehalt abnimmt. Ein Maximum bei 440–480 nm wird dagegen intensiver; bei ca. 550 nm lag ein isosbestischer Punkt. Über die Existenz eines definierten S_4^- neben S_n^{2-} lassen meine Versuche keinen Schluß zu.

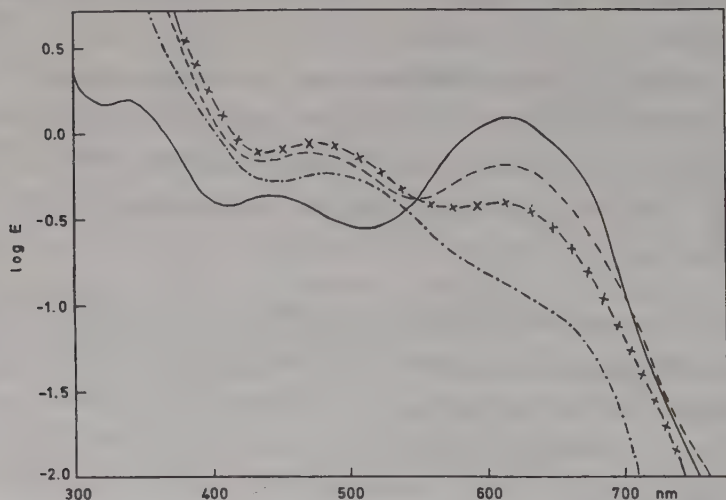


Abb.23. Elektronenspektren mit Na_2S_4 in DMSO mit steigendem S_8 -Zusatz (Versuche der Tab.16)

Rührte man die DMSO-Lösung des Natrium-thiophenolats mit Schwefelblüte (Tab.17), wurden Lichtabsorptionen gemessen, die auf wesentlich weniger S_3^- schließen lassen (Abb.24) als die aus $\text{Na}_2\text{S}_4 + \text{S}_8$ entstehenden (Abb.23). Nicht einmal die Erwartung ist sicher erfüllt, daß die Entschwefelung des Triphenylthiirans mit NaSC_6H_5 zur gleichen Lichtabsorption führt wie die Lösung korrespondierender Mengen S_8 in NaSC_6H_5 ; allerdings stimmen die Konzentra-

Tab.16. UV/VIS - Spektren von 10.4 mg Na_2S_4 in 10 ml DMSO bei Zuwage von S_8

S_8 mg	S:Na	Farbe	λ_{max} (nm)	Symbol in Abb.23
- -	2.0	tiefgrün	617, 440, 339	_____
4.8	3.3	braunrot	617, 473	-----
9.0	4.3	tief - rotbraun	611, 478	-x-x-x-
10.4	5.3	tief - rotbraun*	485	

* nicht aller Schwefel gelöst

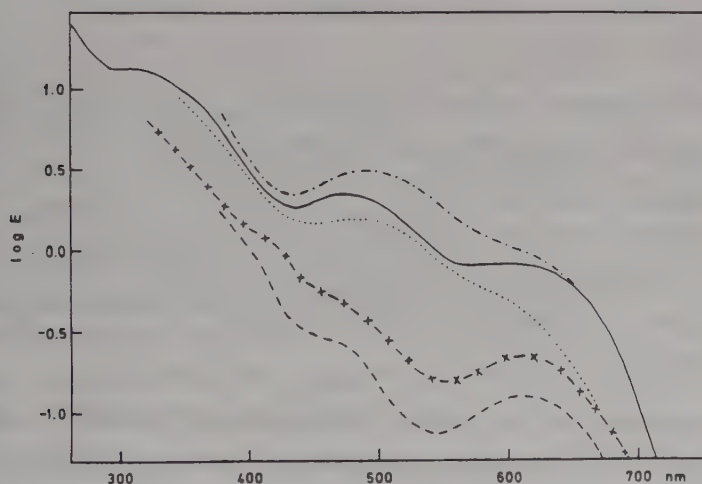


Abb.24. Elektronenspektren von Polysulfid - und Polythiolat - anionen der Versuche der Tab.17

tionen und die Verhältnisse $\text{S} : \text{NaSC}_6\text{H}_5$ nicht überein. Meine Messungen sind nur Vorversuche, aus denen S_3^{2-} aber qualitativ diagnostizierbar ist.

Tab.17. UV/VIS - Spektren von in 10 ml DMSO

Einwage mg	Mol - Verhältnis	Maxima (nm)	Farbe	Symbol
10.2 S ₈ /22.0 NaSC ₆ H ₅	S : C ₆ H ₅ S ⁻ = 1.9	611,474,305	bläßgrün	_____
15.2 S ₈ / 3.7 NaSC ₆ H ₅	S : C ₆ H ₅ S ⁻ = 17	486	braun	
25.5 <u>59</u> /11.3 NaSC ₆ H ₅	S : C ₆ H ₅ S ⁻ = 1.0	617,480(s)	grünbraun	- x - x - x
31.5 <u>59</u> / 2.3 NaSC ₆ H ₅	S : C ₆ H ₅ S ⁻ = 6.3	618,480(s)	rotbraun	- - - -
13.3 S ₈ /11.6 Pip	S : Pip = 3.1	492	rotbraun	- . - . - .

5.5 Polysulfid - Anionen als Zwischenstufen?

5.5.1 ¹H - NMR - Versuche

R.MAYER berichtete in einer Übersichtsarbeit¹¹⁵⁾ von der Leichtigkeit, mit der Nucleophile Cyclooctaschwefel, Polysulfide oder Sulfane spalten können (CN⁻, OH⁻, SH⁻, SO₃H, NR₃, PR₃, ⁻CR₃). Die S-S-Bindung verhält sich wie eine Lewis-Säure und ist elektrophil, da zweibindiger Schwefel eine hohe Tendenz zur Schalenaufweitung zum Elektronendecett unter Benutzung freier d-Orbitale besitzt. Fünfbindiger Schwefel in anionischen Übergangszuständen wird energetisch leicht erreicht.

Natriumthiophenolat ist in DMSO ein hochaktives Nucleophil. Abb.25 zeigt links das ¹H-NMR-Spektrum einer 0.72 M Lösung von NaSC₆H₅ in [D₆]DMSO. Die aromatischen H bilden ein Multiplett mit mehreren diskreten Peaks im Bereich von δ = 6.33-7.00 ppm (NaSC₆H₅ enthielt ca 10% Diphenyldisulfid, δ = 7.08-7.38 als Verunreinigung). Man versetzte mit S₈ (S : C₆H₅S⁻ = 2.2 : 1) und schüttelte die tiefrote Lösung 2 Stunden, bis Schwefel bis auf einen kleinen Rest gelöst war. Ohne Thiophenolat ist S₈ nahezu unlöslich in DMSO! Im rechten Spektrum der Abb.25 erkennt man im Aromatenbereich

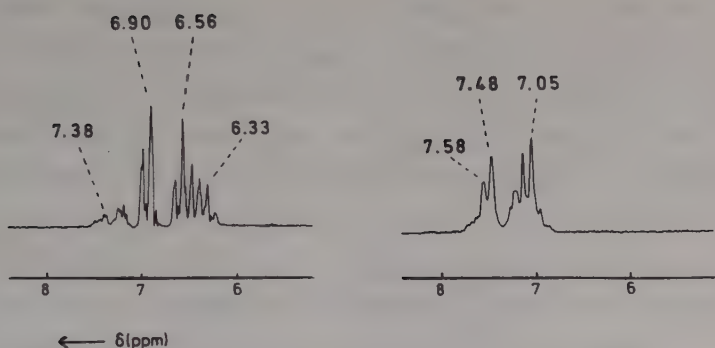


Abb.25. ^1H - NMR - Spektrum des Natriumthiophenolats in $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ bei 80 MHz; daneben das Gemisch nach Zusatz von Schwefel

eine Tieffeldverschiebung des gesamten Multipletts nach $\delta = 7.05 - 7.58$ ppm unter Änderung des Habit. $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}^-$ als starkes Nucleophil öffnet reversibel den S_8 - Ring, wobei sich ein Gleichgewicht mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}_x^-$ einstellt. Die negative Ladung des S, die im $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}^-$ noch über den Phenylring delokalisiert wird, rückt vom Phenylkern weg. Die Abschirmung der aromatischen Protonen geht verloren; dies bewirkt eine Tieffeldverschiebung. Diphenyldisulfid - Resonanzen in DMSO erzeugen ein Multiplett bei $\delta = 7.08 - 7.35$. Der Vergleich mit den obigen Spektren lehrt, daß das System $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}^-/\text{S}_8$ kein neues Diphenyldisulfid bildet. Bezeichnend ist nun, daß für $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}_x^-$ nicht neue Signale neben denen des $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}^-$ auftreten, sondern daß das ganze Multiplett nach tiefem Feld wandert. Die Einstellung der Polythiolat - Gleichgewichte erfolgt also rasch auf der NMR - Zeitskala.

Als ich das dunkelbraune Produktgemisch nach 3 Stunden mit überschüssigem Methyljodid versetzte, trat momentan Entfärbung ein. Im ^1H - NMR - Spektrum - Abb.26 zeigt einen gedehnten Ausschnitt - fanden sich links von

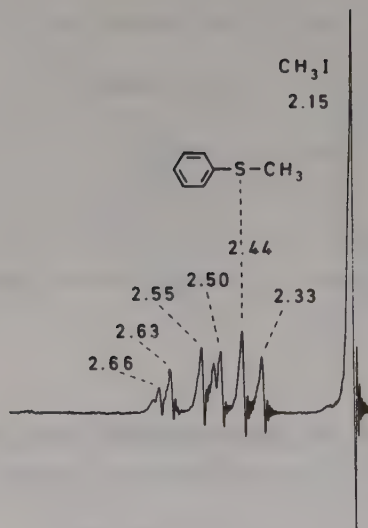


Abb.26. Gedehtes ^1H - NMR - Spektrum eines Polysulfidabfangversuchs mit Methyljodid

$\delta(\text{CH}_3)$ 2.44 des Thioanisols (Vergleich mit reinem Präparat) weitere Methyl-Resonanzen, die Methylphenylsulfide als Abfangprodukte nahelegen. Wurde das Verhältnis $\text{S} : \text{C}_6\text{H}_5\text{S}^-$ verkleinert, nahm der Anteil des Thioanisols und Signalen nahe demselben zu, während die Intensitäten höherer Polysulfid sanken. Phenylpolysulfane wurden von FEHER und KRUSE dargestellt¹¹⁶); nach LANGER und HYNE¹¹⁷) wanderte δ des Thiolwasserstoffs mit zunehmender S - Kettenlänge ins Tieffeld ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-S}_2\text{H}$ δ 3.38, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-S}_7\text{H}$ δ 4.12 in CS_2). PENCZEK und DUDA¹¹) stellten in den anionischen Copolymerisaten von 2,2 - Dimethylthiiran und Schwefel mit zunehmender Länge der S_x - Brücke steigende Tieffeldverschiebung der CH_2 - Protonen fest.

In Abb.26 erkennt man zwischen den Methylsignalen des Thioanisols und

Methyliodids ein weiteres bei δ 2.33. Dieses ordne ich versuchsweise dem Dimethyldisulfid zu, welches im Gemisch auftreten könnte. In ähnlicher Weise wie oben brachte ich Na_2S_4 und Na_2S mit S_8 zur Reaktion und setzte das tiefbraune Gemisch mit Methyliodid um. In beiden Fällen fand man 5 Resonanzen im Bereich von δ 2.40 – 2.70. Die Literatur gibt für Dimethylpolysulfide an: für $x = 1 - 4$ $\delta = 2.0 - 2.55$ ppm in CCl_4 ¹¹⁸⁾, für $x = 1 - 10$ $\delta = 2.16 - 2.73$ ¹¹⁹⁾. In letzterer Arbeit wurde beschrieben, daß die relativen chemischen Verschiebungen in verschiedenen Lösungsmitteln recht konstant bleiben, die CH_3 – Signalgruppe insgesamt aber um ca. 0.5 ppm variieren kann.

Auch hier haben meine Versuche nur vorläufigen Charakter. Die Feststellung, ob und wieviel S_x^{2-} neben $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{S}_x^-$ in den aus Natrium – thiophenolat erhaltenen Lösungen auftritt, wäre von Bedeutung.

Phenylpolysulfane $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}_x\text{H}$ und Dimethylpolysulfide $\text{CH}_3 - \text{S}_x - \text{CH}_3$ sind als einzelne Spezies schwer zu isolieren und neigen als "Reinsubstanzen" zur Äquilibrierung. Dialkylpolysulfide wurden aber gaschromatographisch¹²⁰⁾ oder durch HPLC¹²¹⁾ aufgetrennt.

Noch ein Wort zu Aminpolysulfiden. Die Lösungen von S_8 in Aminen sind tiefgefärbt und enthalten nach HODGSON⁹⁶⁾ Aminpolysulfide und daraus entstehende Radikale. Beim Versetzen einer tiefroten Piperidin/ S_8 – Mischung in DMSO mit CH_3I beobachtete ich im Bereich von $\delta = 2.54 - 2.78$ ppm 7 Singulets, die ich methylierten Aminpolysulfiden $\text{H}_3\text{C} - \text{S}_x - \text{N}(\text{CH}_2)_5$ zuordne. Erst nach der Induktionsperiode begann die Entschwefelung nach 1.Ordnung zu laufen. Beim Vergleich der k_2 – Werte ist zu berücksichtigen, daß gemäß der in Kap.5.3.3 vorgeschlagenen Stöchiometrie nur jede zweite Piperidin – Molekel das Aminpolysulfid bildet. Es ist möglich, daß ein noch kleinerer Anteil des Piperidins in die katalytisch aktive Species übergeht.

Parallel durchgeführte Versuche mit Triphenylthiiran (59) als Schwefelquelle ergaben bei Stoppen mit CH_3I die gleichen Polythioether. Mono- und Polysulfid-anionen sind vermutlich die Träger der nucleophilen Thiiran-Desulfurierung. Kurzlebige Radikale, die zum Beispiel durch Einelektronen-Übertragung intermediär auftreten könnten, seien nicht völlig ausgeschlossen. Die reaktivsten Teilchen im Polysulfidgemisch scheinen solche mit kleinen Kettenlängen zu sein, bevorzugt $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}^-$ und S^{2-} , wie der Sofortverbrauch beweist.

Ein Argument für Polysulfide ist zudem der Elektronenbedarf der Gesamtreaktion. Der Übergang vom Thiiran zum Olefin erfordert Elektronen. Polysulfide liefern Elektronen, wenn ihre Kettenlänge wächst; sie wirken als Reduktionsmittel und werden selbst zu elementarem Schwefel oxidiert.

Es ist auffallend, daß S^{2-} und S_4^{2-} den doppelten k_2 -Wert des $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}^-$ aufweisen. Eine mögliche Erklärung würde die alleinige Aktivität des S^{2-} in der Thiiran-Desulfurierung bieten. Voraussetzung wäre ein vollständiger Übergang des $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}^-$ in Diphenyldisulfid oder -oligosulfid:



Einen Test würden aliphatische Thiolate bieten, die wiederum den gleichen Wert ergeben sollten.

5.5.2 Präparative Abfangversuche mit Methylidid und 2,4-Dinitrochlorbenzol

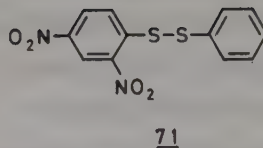
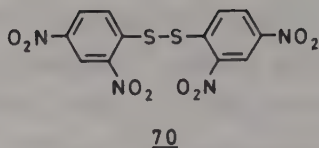
Natriumthiophenolat wurde mit $1/8 \text{ S}_8$ im Verhältnis 1:1 in DMSO 14h gerührt, um das Phenyldisulfid-anion im Polysulfid-Gemisch als Hauptkomponente zu erzeugen. Danach tropfte ich Methylidid bis zur Entfärbung zu. Nach Entfernen des DMSO erhielt man durch präparative Dickschicht-chromatographie drei Fraktionen und wenig S_8 . Im ^1H -NMR-Spektrum der Zone 1 in $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ sah man ein Gemisch aus Thioanisol (δ 2.44) als Hauptprodukt

(70%) und zwei Singulettts bei δ 2.50 und 2.55. Das Massenspektrum dieser Fraktion zeigte Phenylmethyldisulfid als Komponente an; Spaltprodukte und Hochauflösung des Molekülpeaks ($C_7H_8S_2$ gefunden 156.006, berechnet 156.00675) wiesen darauf hin. Vermutlich war Zone 1 zunächst sauberes Disulfid, das alsdann in Thioanisol und S_8 disproportionierte. Das labile Methylphenyldisulfid wurde erst 1970 von OKI beschrieben¹²²): 1H -NMR ($CDCl_3$): δ 2.28 ppm (3H, s), 6.8 – 7.3 (5H, m); IR (cm^{-1}): 1027, 955, 742, 693; $n_D^{26.5}$: 1.6125.

Die zweite Fraktion war NMR-reines Thioanisol. Aus einer schwachen dritten Zone isolierte man wenige mg Öl, dessen Massenspektrum Spaltstücke zeigt, die zu Methylphenyltrisulfid passen. Zudem fand man bei $m/e = 42$ einen metastabilen Peak $m_M = 141$, $m_T = 77$; aus $C_6H_5-S-S^+$ wurde S_2 abgespalten.

2,4-Dinitrochlorbenzol wurde als weiterer Abfänger eingesetzt, wobei nun Triphenylthiiran (59) als Schwefelquelle diente. Zu $NaSC_6H_5$ wurde in DMSO ein Äquivalent 59 – gelöst in DMSO – getropft. Die zuletzt braungüne Lösung wurde mit einem Moläquivalent 2,4-Dinitrochlorbenzol versetzt. Die Aufarbeitung mit Dickschicht-Chromatographie lieferte sechs Produkte; S_8 war nicht dabei. Neben Triphenylethylen (69%) isolierte man 2 Disulfide: das symmetrische Bis(2,4-Dinitrophenyl)disulfid 70 (21% bezogen auf $NaSC_6H_5$) und das unsymmetrische 2,4-Dinitrodiphenyldisulfid 71 (9%). Beide Disulfide wurden durch Schmelzpunkt, Analyse und Massenspektrum identifiziert. Das unsymmetrische Abfangprodukt entsteht durch nucleophilen Angriff von $Ph-S_2^-$ am Cl des Abfängers.

Zwei weitere Produkte wurden dünn-schicht-chromatographisch als 2,4-Dinitrodiphenylsulfid und Diphenyldisulfid identifiziert. Ein weiterer Fleck und Material am Auftragungsort sind ungeklärt. Das asymmetrische 71 dürfte unter



den basischen Bedingungen zu den symmetrischen Disulfiden 70 und Diphenyldisulfid disproportionieren. Thiolate greifen Disulfide am elektronen-ärmeren Schwefel an. Dies führt zu Austauschreaktionen, bis die stabilsten Disulfide vorliegen^{123,124}).

Bei umgekehrter Reaktionsführung wurde 59 in DMSO gelöst und festes NaSC_6H_5 in Portionen zugegeben. Nach 5 min gab man zur braungrünen Lösung 2,4-Dinitrochlorbenzol. Die Aufarbeitung erbrachte dieselben Produkte 70 und 71 in etwas geringeren Ausbeuten. Offensichtlich lag in beiden Fällen ein ähnliches Gleichgewicht der S-Spezies vor.

6 Versuche mit Triaryl-thiiranen

6.1 Katalytische Entschwefelung von 2-Aryl-3,3-diphenyl-thiiranen mit Natriumtetrasulfid, Natriumthiophenolat und Piperidin

Kinetische Versuche mit substituierten Thiiranen wurden experimentell genauso durchgeführt, wie für Triphenylthiiran dargestellt, mit folgender Zielsetzung.

1. In p-Stellung eingeführte Substituenten üben einen elektronischen Effekt auf den Thiiranring aus. Beschleunigung oder Verlangsamung der katalytischen Desulfurierung durch elektronen-ziehende oder -schiebende Gruppen erlaubt eine Aussage über den Elektronenbedarf der Reaktion im Übergangszustand.
2. Bei Triphenylthiiran wurde eine Reaktivitätsabstufung der Initiatoren festge-

stellt ($k_2 \approx 6 : 3 : 1$ für $\text{Na}_2\text{S}_4 : \text{NaSC}_6\text{H}_5 : \text{Piperidin}$). Es war zu prüfen, ob diese Abfolge auch für substituierte Triarylthiirane gilt.

Bei allen Versuchen war die Entschwefelung vollständig; ich fand nur das Olefin und Schwefel. Die Ergebnisse werden hier summarisch wiedergegeben, da zu den Experimenten mit 59 keine neuen Aspekte hinzukamen. Die Einzelversuche sind in Tab.46 des experimentellen Teils tabellarisch aufgeführt. Alle Werte beziehen sich auf korrigierte Auswertung, d.h. ein eventueller "Sofortverbrauch" wurde eliminiert. Die k_2 -Werte sind weniger genau als die für 59 ermittelten, da sie sich auf weniger Einzelmessungen gründen.

6.1.1 2 - p - Chlorphenyl - 3,3 - diphenylthiiran (62)

4 - Chlor übt auf das C - 1 des Phenylrings einen schwachen + M - Effekt und einen stärkeren - I - Effekt aus, was sich in einer σ - Konstante von 0.23 125) niederschlägt. 4 - Chlor beschleunigte die S - Extrusion; die scheinbaren Geschwindigkeitskonstanten k_2 in der quasistationären Phase fanden sich in Versuchen mit NaSC_6H_5 , Na_2S_4 und Piperidin um das 2.5 -, 1.9 - und 2.1 - fache, verglichen mit 59, erhöht.

Tab.18. k_2 - Werte der Desulfurierung von 62 in $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ bei 34°C unter Argon; $k_{1\psi}$ - Werte in Tab.46

Initiator	Zahl der Versuche	$10^2 \cdot k_2$ [$\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$]	Achsenabschnitt [10^{-4}s^{-1}]	Blindverbrauch [mM]
NaSC_6H_5	3	3.29	- 1.3	3.9
Na_2S_4	2	6.15	0.02	- 0.04
Piperidin	2	1.02	- 0.6	5.5

Die letzte Spalte in Tab.18 berücksichtigt ein Phänomen, das bei 59 nicht so deutlich in Erscheinung trat. Bei einigen Versuchsreihen schnitt die k_2 - Ge-

rade die Abszisse nicht im Koordinatenursprung, sondern rechts davon. Im kinetischen Versuch war ein Teil des gewogenen Katalysators scheinbar nicht wirksam. Der Abschnitt vom Nullpunkt zum Abszissen - Schnittpunkt wurde "Blindverbrauch" genannt; er wird in mM Katalysator angegeben. Bisher wurde die Ursache für diesen Verbrauch nicht gefunden. Eventuell enthält $[D_6]DMSO$ in Spuren Schwermetall - Ionen, Methylmercaptan oder Formaldehyd, die eine sehr geringe Initiatormenge deaktivieren könnten. Alle Röhrchen einer Versuchsreihe wurden in gleicher Weise mit Säure vorbehandelt. Die Konstanz des Verbrauchs in einer Meßreihe deutet auf Rest - Protonen an der Glasoberfläche als Ursache hin. Unbekannte Verunreinigungen der Thiirane mögen eine Rolle spielen.

Ein Zusammenhang des "Blindverbrauchs" mit den komplexen Polythio-lat - Gleichgewichten in der stationären Phase ist nicht erkennbar. Die Zahl der mit dem Initiator eingebrachten Anionen bleibt konstant; die Konzentrations - Verhältnisse der anionischen Spezies sollten von der Absolutkonzentration unabhängig sein.

6.1.2 2 - p - Cyanphenyl - 3,3 - diphenylthiiran (63)

63 erwies sich nach etwas schwierigerer Reinigung als leicht handhabbar und sauber. Die k_2 waren um Faktoren 29, 20 und 33 gegenüber Triphenylthiiran erhöht. Die k_2 - Bestimmung zeigte bei der Konzentrationsvariation von $NaSC_6H_5$ und Na_2S_4 keinen "Blindverbrauch"; dieser trat lediglich bei Piperidin auf (Abb.27, Tab.19). Angesichts der Induktionszeiten der Entschwefelungen mit Piperidin lohnt es sich wohl weniger, den Ursachen des Blindverbrauchs nachzugehen.

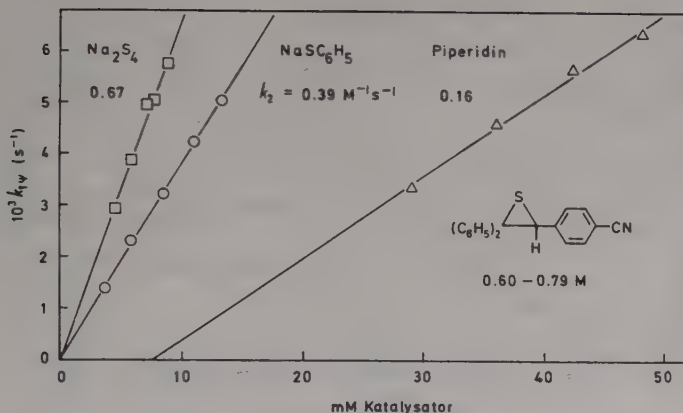


Abb.27. Entschwefelung von 63 in $[D_6]DMSO$ bei $34^\circ C$ unter Argon; Konzentrationsvariation der nucleophilen Initiatoren

Tab.19. k_2 - Werte der Desulfurierung von 63 in $[D_6]DMSO$ bei $34^\circ C$ unter Argon; $k_{1\psi}$ in Tab.46

Initiator	Zahl der Versuche	$10 \cdot k_2$ [$M^{-1} s^{-1}$]	Achsenabschnitt [$10^{-4} s^{-1}$]	Blindverbrauch [mM]
$NaSC_6H_5$	5	3.85	-0.06	0.02
Na_2S_4	5	6.69	-0.54	0.08
Piperidin	4	1.60	-12.0	7.5

6.1.3. 2 - p - Nitrophenyl - 3,3 - diphenylthiiran (64)

Die Einführung einer Nitrogruppe erbrachte die enorme Beschleunigung von Faktor 805 gegenüber Triphenylthiiran. Zwar ist σ_p für 4- NO_2 mit 0.78 größer als für 4-CN (0.63); 64 wurde aber 28mal schneller entschwefelt als 63. Der "Blindverbrauch" machte sich stärker bemerkbar. Die wirksame Katalysator-Konzentration war um 0.36 mM kleiner als die eingesetzte.

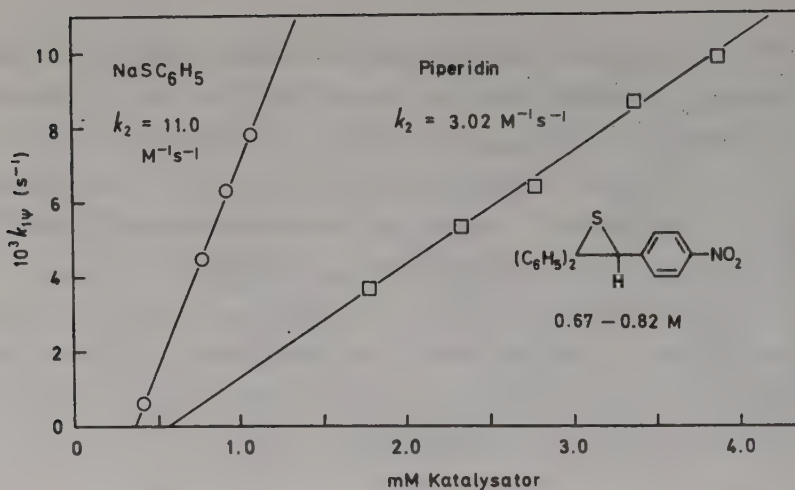


Abb.28. Nucleophile Entschwefelung von 64 in [D₆]DMSO bei 34°C unter Argon; Konzentrationsvariation des Natriumthiophenolats und Piperidins

In Abb.28 sind vier $k_{1\psi}$ - Werte gegen die eingesetzten Thiophenolat - Konzentrationen aufgetragen. Beispielsweise ergab 0.78 mM NaSC₆H₅ (0.11 mol% oder 0.066 mg in 600 µl Lösung) $k_{1\psi} = 4.51 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Als "Blindverbrauch" wurde 0.35 mM aus der Gerade bestimmt. Das bedeutet: 36 µg (!) aktives Thiophenolat bewirkten gegenüber der 64 - Thermolyse ("spontane Entschwefelung") eine Beschleunigung um 140 000. Auf molare Konzentration des Thiophenolats bezogen war die nucleophil katalysierte Reaktion $3.3 \cdot 10^8$ mal schneller als der Eigenzerfall; letzterer lief kaum schneller ab als bei 59 (Tab.2).

Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit führte ich die Variation mit Thiophenolat und Piperidin in zwei Versuchsreihen mit unabhängigen Einwägen durch. Die k_2 - Werte (Tab.20), aus denen Mittelwerte gebildet wurden, wichen um <10% voneinander ab. Auf Messungen mit dem luft- und wasserempfindlichen Natriumtetrasulfid wurde verzichtet.

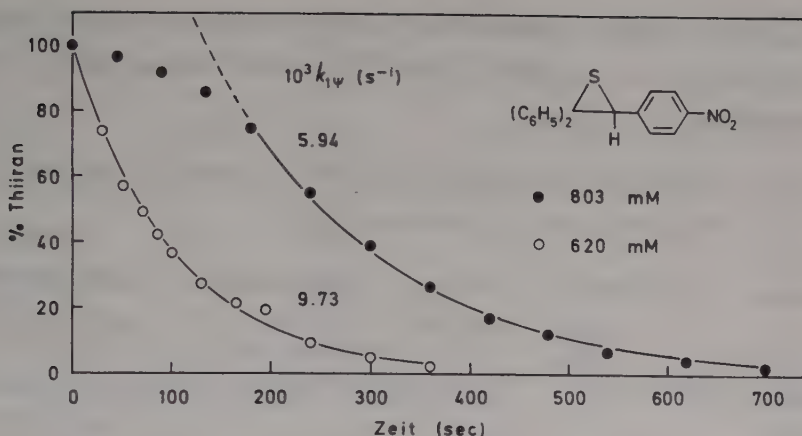


Abb.29. Nucleophile Entschwefelung von 64 in $[D_6]$ DMSO bei $34^\circ C$ unter Argon; Beispiel eines Versuchs mit 0.3 mol% Natriumthiophenolat oder 0.3 mol% Piperidin (Induktionszeit von 130 sec)

Tab.20: Berechnete k_2 - Werte der Desulfurierung von 64 in $[D_6]$ DMSO bei $34^\circ C$ unter Argon; $k_{1\psi}$ - Werte in Tab.46

Initiator	Zahl der Versuche	k_2 [M ⁻¹ s ⁻¹]	Achsenabschnitt [10 ⁻³ s ⁻¹]	Blindverbrauch [mM]
NaSC ₆ H ₅	2	11.0	-4.1	0.35
"	4	10.3	-8.2	0.80
Piperidin	4	3.02	-1.8	0.60
"	5	3.26	-1.6	0.50

6.1.4 2 - p - Methoxyphenyl - 3,3 - diphenylthiiran (65)

Erwartungsgemäß verlangsamte die p - Methoxygruppe die Entschwefelung. Um günstige Meßzeiten zu erreichen, wurde die Konzentration der Katalysatoren erhöht. Mit Thiophenolat fand ich wie bei 59 einen "Sofortverbrauch"

(s. Kap. 5.2.1) in gleicher Größenordnung; zur k_2 - Bestimmung (Tab. 21) wurden "korrigierte" Kurven verwendet. Zudem trat bei allen Katalysatoren ein "Blindverbrauch" von 10 - 20% auf.

Tab. 21. k_2 - Werte der nucleophilen Entschwefelung von 65 in $[D_6]$ DMSO bei 34°C unter Argon; $k_{1\psi}$ - Werte in Tab. 46

Initiator	Zahl der Versuche	$10^3 \cdot k_2$ [$\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$]	Achsenabschnitt [10^{-4}s^{-1}]	Blindverbrauch [mM]
NaSC_6H_5	5	9.12	- 1.2	13.2
Na_2S_4	4	22.3	- 1.5	6.73
Piperidin	4	2.36	- 6.1	25.8

6.2 Nucleophile Katalyse bei trisubstituierten Triphenylthiiranen

Ich beschränkte mich auf 4 - Cl - und p - CH_3O - Substituenten, da die Darstellung des Tri - 4 - Nitrophenyl - thiirans an der Synthese des bislang unbekannten 4,4' - Dinitrothiobenzophenons scheiterte.

Tri - 4 - chlorphenyl - thiiran (66) kristallisierte als einziges der hier verwendeten Triarylthiirane nicht; es wurde vor den kinetischen Versuchen chromatographisch gereinigt. k_2 war 8.5 mal größer als bei der Monochlor - Verbindung 62 und 21 mal größer als bei Triphenylthiiran (59). Es muß jedoch berücksichtigt werden, daß aus sterischen Gründen maximal zwei Phenylgruppen mit dem Thiiranring konjugiert sein können.

Beim schwerer löslichen, luftempfindlichen Tri - 4 - methoxyphenyl - thiiran (65) fand ich wiederum einen ausgeprägten "Sofortverbrauch", wenn Thiophenolat als Starter eingesetzt wurde. Mit 65 wurden nur wenige Messungen durchgeführt (Tab. 46). k_2 erhielt man durch Division der $k_{1\psi}$ durch die Konzentration des Katalysators, obwohl ein eventueller "Blindverbrauch" diese Konstanten verfä-

Tab.22. k_2 - Werte der nucleophilen Entschwefelung von 66 in $[D_6]DMSO$ bei $34^\circ C$ unter Argon; k_{1w} - Werte in Tab.46

Initiator	Zahl der Versuche	$10^2 \cdot k_2$ [$M^{-1} s^{-1}$]	Achsenabschnitt [$10^{-4} s^{-1}$]	Blindverbrauch [mM]
$NaSC_6H_5$	4 + 2	27.8	- 3.3	1.2
Na_2S_4	4 + 2	71.6	- 8.0	1.1
Piperidin	5	15.4	- 5.5	3.6

schen kann. Mittelwert k_2 für Thiophenolat $4.9 \cdot 10^{-3}$, für Piperidin $1.5 \cdot 10^{-3} M^{-1} s^{-1}$.

6.3 Diskussion

6.3.1 Vergleich der Thiirane und der Katalysatoren

Die k_2 - Konstanten ermöglichen einen Vergleich der Thiirane bei der Entschwefelung unter quasi - stationären Bedingungen. Den k_2 - Werten in Tab.23 folgen jeweils relative k - Werte, bezogen auf Triphenylthiiran, die Muttersubstanz.

Na_2S_4 war mit seinen zwei anionischen Ladungen der aktivste Katalysator. Es reagierte meist etwas mehr, manchmal etwas weniger als doppelt so schnell wie Natriumthiophenolat. Das Verhältnis $Na_2S_4 : NaSC_6H_5 : \text{Piperidin} = 6 : 3 : 1$ gilt für alle Triarylthiirane; ein einheitlicher Mechanismus liegt vor. So trat bei allen piperidin - katalysierten Entschwefelungen eine Induktionsperiode auf. Die Richtung der Substituenteneffekte ist die für eine nucleophile Katalyse erwartete: Substituenten, die die Ladungsdichte am Thiiran - Schwefel vermindern, lösen höhere Reaktivität aus und vice versa. Eine p - Nitro - Gruppe beschleunigt um den Faktor 1176 im Vergleich mit einem p - Methoxy - Substituenten. Die Bandbreite von 3 Zehnerpotenzen in k_2 war gut erfaßbar, wenn man mit der

Konzentration des nucleophilen Katalysators "gegensteuerte".

Tab.23. k_2 - Werte ($M^{-1}s^{-1}$) der Entschwefelung von Triarylthiiranen mit verschiedenen Katalysatoren in $[D_6]DMSO$ bei $34^\circ C$ unter Argon; Triphenylthiiran als Bezugspunkt

Thiiran						
Mono - $100k_2$	NaSC ₆ H ₅		Na ₂ S ₄		Piperidin	
	rel.	$100k_2$	rel.	$100k_2$	rel.	
p - CH ₃ O	0.91	0.68	2.23	0.68	0.24	0.49
p - H	1.33	≡ 1	3.30	≡ 1	0.49	≡ 1
p - Cl	3.29	2.47	6.15	2.0	1.02	2.1
p - CN	38.5	29.0	66.9	20.3	16.0	33
p - NO ₂	1070	805	- -	- -	314	236
Tris -						
p - CH ₃ O	0.49	0.37	- -	- -	0.15	0.31
p - Cl	27.6	20.8	68.4	21	15.3	31

6.3.2 Versuch einer HAMMETT - Korrelation der k_2 - Konstanten

Die HAMMETT - Gleichung $\lg k/k_0 = \rho \cdot \sigma$ stellt eine Beziehung zwischen Geschwindigkeitskonstanten einer Substratgruppe und der Reaktionskonstante ρ her. k_0 ist die Bezugskonstante für den unsubstituierten Fall, hier Triphenylthiiran (59). ρ gibt die Empfindlichkeit an, mit der eine Reaktion auf Phenylsubstitution anspricht.

Trug man $\lg k/k_0$ der monosubstituierten Triphenylthiirane gegen σ_p ¹²⁵⁾ auf, erhielt man eine gekrümmte Kurve, da k_2 für stark elektronende - ziehende Reste wie -CN oder -NO₂ überproportional zunahm. σ_p^- - Konstanten¹²⁵⁾ werden verwendet, wenn im Übergangszustand eine negative Ladung stabilisiert

werden muß.

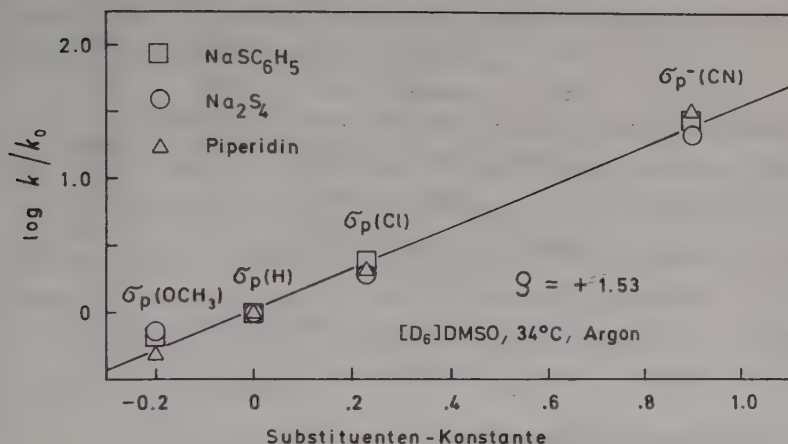


Abb.30. Auftragung $\lg k/k_0$ gegen σ_p^- für die nucleophile katalytische Entschwefelung mono-*p*-phenylsubstituierter Triphenylthiirane mit Natriumthiophenolat, Natriumtetrasulfid oder Piperidin

Tab.24 enthält die Grundlage der Abb.30. Wenn man die nach oben herausfallenden Werte für 4-Nitro nicht einbezieht, dann liegen die Punkte aller drei HAMMETT-Plots auf Geraden mit ähnlichen Steigungen ρ : für NaSC₆H₅ + 1.52, für Na₂S₄ + 1.38 und für Piperidin + 1.68. Aufgrund gleicher Größenordnung der Einzel- ρ wurde in Abb.30 für die 3 Katalysatoren eine gemeinsame Ausgleichsgerade mit Mittelwert $\rho = +1.53$ dargestellt.

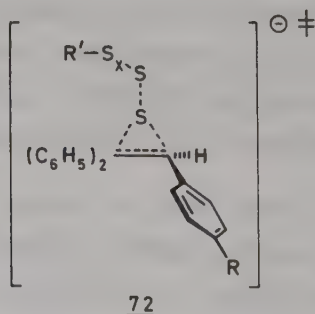
Die positiven ρ -Werte stehen in Einklang mit dem Angriff von Thiophenolat- und/oder Polysulfid-Anionen (weniger wahrscheinlich Radikal-anionen). Neutralradikale sollten $\rho > 1$ nicht erreichen. Das für die untersuchten Katalysatoren annähernd gleichgroße ρ legt nahe, daß alle Katalysatoren die gleichen reaktiven Zwischenstufen erzeugen.

Tab.24. $\lg k/k_0$ für die Entschwefelung von substituierten Triphenylthiuranen

		p - H	p - Cl	p - CN	p - NO ₂	p - OCH ₃
	σ_p	0	+0.23	+0.63	+0.76	-0.20
	σ_p^-	0	+0.23	+0.9	+1.23	-0.20
NaSC ₆ H ₅	k_2	0.0133	0.0329	0.385	10.70	0.00912
	$\lg k/k_0$	0	0.393	1.462	2.91	-0.164
Na ₂ S ₄	k_2	0.033	0.0615	0.669	-	0.0223
	$\lg k/k_0$	0	0.270	1.307	-	-0.171
Piperidin	k_2	0.0049	0.0103	0.1604	3.14	0.00236
	$\lg k/k_0$	0	0.323	1.515	2.81	-0.317

6.3.3 Vorstellungen zum Mechanismus

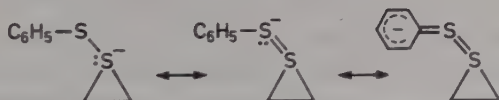
Die Daten befinden sich im Einklang mit der Bildung einer Zwischenstufe mit Schalenenerweiterung und partieller negativer Ladung am Thiuran - Schwefel. Elektronen - ziehende p - Substituenten stabilisieren die Ladung, die bei der cheletropen S - Eliminierung als Polythiolat - ion das Molekül verläßt. 72 zeigt einen Vorschlag für den Übergangszustand.



Das $\delta(\text{Ring} - \text{H})$ der Thiurane wird von elektronen - ziehenden p - Substi-

tuenten R ins Tieffeld verschoben ($\Delta\delta$ - 0.06 für -OCH₃, + 0.05 für Cl, + 0.15 für CN und + 0.23 für NO₂). Der alleinstehende Phenylring erzielt mit orthogonaler Einstellung zum Thiiranring eine optimale Wechselwirkung seiner p-Orbitale mit den Walsh-Orbitalen des Dreirings.

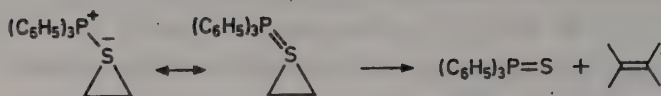
Die k_2 -Werte der Mono-Nitroverbindung 64 waren deutlich größer, als nach HAMMETT zu erwarten war. Abweichungen im HAMMETT-Plot deuten auf Änderungen im Mechanismus. k_2 ist eine scheinbare Konstante, zu der mehrere Species in Verhältnissen beitragen, die durch Gleichgewichts-Konstanten determiniert werden. Auch die letzteren unterliegen HAMMETT-Gleichungen; in der Vielfalt aktiver Species allein liegt noch kein Grund für Abweichungen von der Hammett-Linearität.



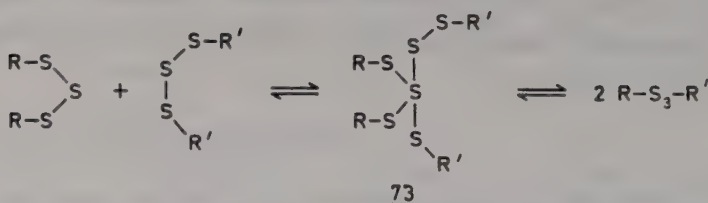
Die Versuche mit Triphenylthiiran (Kap.5.2.2) legten nahe, daß Thiophenolat selbst im Polysulfid-Gemisch der weitaus aktivste oder gar einzig aktive Katalysator ist. Der Thiophenolat-Angriff führt zu einem besonders stabilen Übergangszustand; die negative Ladung wird vom Phenylring des Thiolats mitgetragen. Wird die S-Kette länger, geht diese Stabilisierung verloren.

Für die Thiiran-Entschwefelung mit Triphenylphosphin kann man eine analoge ladungsfreie Zwischenstufe annehmen; die Umsetzung ist nicht katalytisch durchführbar, da die PS-Bindung stabil ist.

Der thiophile Angriff des Nucleophils ist eine Reaktion, bei der formal eine Doppelbindung in einem Schritt geschlossen wird und als (1 + 1)-Cycloaddition bezeichnet werden darf. Unter zahlreichen Beispielen sei die Bildung von Phos-

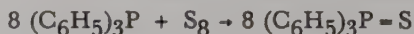


phazenen aus Diazoalkanen und Phosphinen erwähnt.

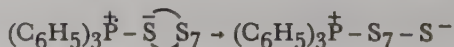


STEUDEL¹²⁶⁾ postulierte für Umwandlungen der Schwefelringe S₆ - S₂₆ bei Normaltemperatur einen Dimerisierungsmechanismus; dabei erleidet ein Schwefel in der Zwischenstufe Schalenauftreibung und bildet das Sulfuran 73 mit 4fach koordiniertem Schwefel. Dieser Mechanismus wurde auf S-Austausch-Reaktionen organischer Polysulfide übertragen.

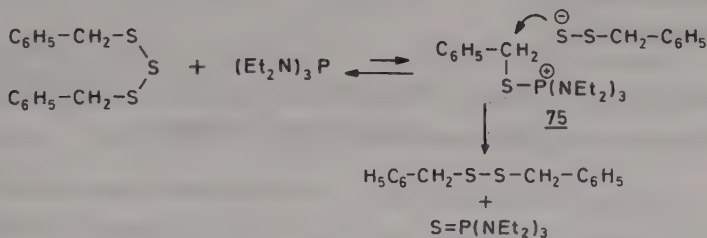
Diesen Reaktionsweg halte ich für unwahrscheinlich. Die von P.D.BARTLETT et al.¹²⁷⁾ untersuchte Umsetzung



ist erster Reaktionsordnung in beiden Partnern. Auf die determinierende Ringöffnung unter Bildung von



folgt der rasche schrittweise Abbau der anionischen S-Kette durch weitere Moleküle Triphenylphosphin. Hier wie beim Austausch von Disulfiden mit Thio-
lat wird nur eine trikovalente, anionische Zwischenstufe 74 benötigt.



Diaryltrisulfide werden nach HARPP et al.⁷²⁻⁷⁴) mit Phosphanen unter Angriff am zentralen S entschwefelt. Dagegen wird aus Dialkyltrisulfiden mit Tris(diethylamino)phosphin das äußere S-Atom eliminiert, mit Triphenylphosphin dagegen das mittlere. Die experimentellen Fakten sprechen für das Ionenpaar 75 als Zwischenstufe der Umsetzung des Dibenzyltrisulfids mit dem Aminophosphin⁷²). Ähnliche Mechanismen sind unter Umständen an der Trithiepan-Bildung beteiligt.

7 cis-2,3-Diphenylthiiran (56)

7.1 Produktanalyse

Die bisher beschriebenen Thiirane zerfielen vollständig in Schwefel und Olefin. Beim Übergang von tri- zu di- oder mono-arylierten Episulfiden fand man als Nebenprodukte Polymere oder Oligomere. Das cis-2,3-Diphenylthiiran (56) nimmt eine Ausnahmestellung ein.

1. Freier Schwefel trat nicht auf.

2. Zusatz von nucleophilen Katalysatoren erzeugte nicht die tief-dunkelrot-

braune Farbe; die Lösung blieb blaßgelb.

3. Schon bescheidene Mengen nucleophiler Katalysatoren bewirkten die höchste Beschleunigung gegenüber der Thermolyse. Bei Piperidin fand ich die bekannte Induktionsperiode.

4. Polymere traten nur in Spuren auf (ca. 1–8%). Nucleophile Katalyse erbrachte neben cis-Stilben zwei diastereomere Trithiepane.

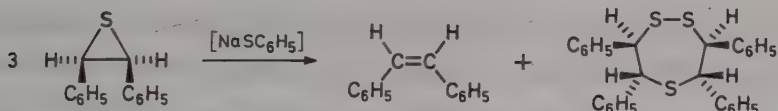
Qualitative Vorversuche zeigten, daß zahlreiche Substanzen den 56-Zerfall in $[D_6]$ DMSO beschleunigten. 1–3 mol% Natriumhydroxid, Butyllithium, Natriumamid, Natriummethanolat und Natriumsulfid führten bei 34°C nach 10–30 min zur vollständigen Umwandlung. Primäre oder sekundäre Amine (10–25 mol%) wie Piperidin benötigten dafür einige Stunden; tertiäre Amine wie N,N-Dimethylamino-anilin, DABCO, Hexamethyltrisaminophosphin und Triethylamin waren noch 1–3 Größenordnungen langsamer ($k_{1\psi} \sim 3 \cdot 10^{-5} - 4 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$). Produkte waren 30–50% cis-Stilben, Tetraphenyltrithiepane 76 und Oligomere. Keine Katalyse beobachtete ich bei Natriumsulfit, Natriumcyanid oder Pyridin.

Bei 70°C beschleunigten Radikalstarter wie AIBN (19 mol%), Dibenzoylperoxid (16 mol%) und auch Thiophenol (50 mol%) die Entschwefelung ca. 20fach gegenüber der Thermolyse. Trithiepane traten nicht auf; Produkte waren neben Schwefel cis- und trans-Stilben im Verhältnis 1 : 4.

Quantitative präparative Produktanalyse wurde bei den Versuchen mit NaSC_6H_5 und Piperidin vorgenommen. 3 mol% NaSC_6H_5 ergaben 30% cis-Stilben, 30% der diastereomeren Tetraphenyltrithiepane 76a/76b (22 : 8) und 2% nichtidentifizierter Polymere. In ^1H -NMR-Standardversuchen fand man bei Umsetzungen in $[D_6]$ DMSO mit 0.5–2.0 mol% Thiophenolat 33.5% der 3-Ring-H von 56 in cis-Stilben und 59% in Trithiepanen (entsprechend 30% 76a/76b im Verhältnis 3 : 1). Die Umsetzung von 56 mit 20 mol% Piperidin

erlaubte nach 3h bei 25°C die Isolierung von 29% cis-Stilben und 30% Trithiepanen (3 : 1); NMR-Versuche zeigten 34% Olefin und 62% 76 an. Kinetische Versuche mit Na₂S₄ benötigten nur 0.5 – 1.1 mol% zur vollständigen Abreaktion (34% cis-Stilben, 68% Trithiepane).

Die Stöchiometrie der Reaktion war unabhängig vom Katalysator: 1/3 des eingesetzten 56 floß in Richtung cis-Stilben, 2/3 in die Trithiepane mit der Summenformel C₂₈H₂₄S₃, die 2 Molekeln 56 + S entspricht.



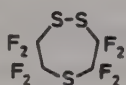
Bei keinem der beschriebenen Versuche fand man S₈ oder trans-Stilben. Schon kleine Mengen elementaren Schwefels rufen im thiophenolat-haltigen Medium die tiefrote Farbe hervor. Die Lösung blieb blaßgelb – nahezu farblos – bis zum Abschluß. In einem den Reaktionsprodukten entsprechenden künstlichen Gemisch betrug die Nachweisgrenze bei Dünnschichtchromatographie für S₈ 2%, für trans-Stilben 3%. Die obige Stöchiometrie erklärt das Fehlen von elementarem S₈: der gesamte aus 56 eliminierte Schwefel wurde in die Trithiepane eingebaut. Das Fehlen von trans-Stilben lehrt, daß Radikale nicht auftreten; cis-Stilben würde isomerisieren.

Setzte man 56 mit NaSC₆H₅ in DMSO um und ließ anschließend mit Methylidid reagieren, fand man im ¹H-NMR-Spektrum nur Thioanisol, nicht die Polysulfide wie in den Versuchen mit 59.

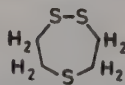
7.2 Struktur der 3,4,6,7-Tetraphenyl-1,2,5-trithiepane (76a/76b)

Die erwähnten 3,4,6,7-Tetraphenyl-1,2,5-trithiepane im Diastereome-

ren - Verhältnis 76a : 76b = 3 : 1 wurden dickschichtchromatographisch getrennt. Der 7 - gliedrige Ring in 76 enthält vier Asymmetriezentren; acht racemische Diastereomere sind denkbar.



37



77

Nur wenige 1,2,5 - Trithiepane finden sich beschrieben. KRESPAN und BRASEN⁶⁴⁾ stellten 1962 Perfluor - 1,2,5 - trithiepan (37) zu 24% aus Tetrafluorethylen und Schwefel bei 30°C her. FIELD und FOSTER¹²⁸⁾ bereiteten 1970 den Grundkörper 77 durch FeCl₃ - Oxidation des Bis(2 - mercaptoethyl) sulfids in 55% Ausbeute. Sie wiesen darauf hin, daß solche Moleküle für biochemische Studien geeignet sind, da eine Sulfid - und eine Disulfid - Einheit nebeneinander vorliegen.

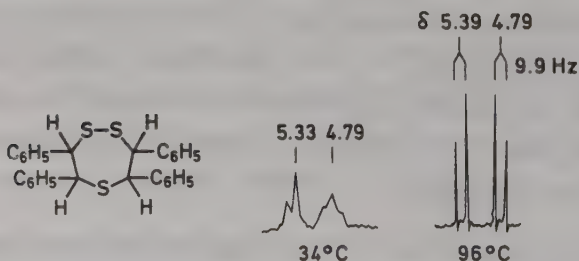


Abb.31. ¹H - NMR - Spektren des Trithiepan 76a in [D₆]DMSO bei verschiedenen Temperaturen bei 80 MHz

Das Trithiepan 76a zeigte in der Benzylregion bei 34°C breite und wenig strukturierte ¹H - NMR - Signale, die beim Erwärmen auf 96°C in den AB - Typ

übergangen. (Abb.31). Richtiger: es liegen zwei identische AB-Spektren vor, da es sich um ein Vierprotonensignal handelt (δ 4.79 und 5.39, $J_{AB} = 9.9$ Hz). Das Isomere 76b wies eine entsprechende Temperaturabhängigkeit der Benzyl-H-Signale auf. Die beiden identischen AB-Spektren fanden sich bei δ 5.07 und 5.17 mit $J_{AB} = 9.2$ Hz.

Die ^{13}C -Signale von 76a bei 98°C bestätigten die Symmetrie; nur zwei Dubletts wurden für vier aliphatische CH beobachtet (δ 58.4 und 62.4). Vier getrennte Singulets der quartären Phenyl-C bei 32°C zeigen eine asymmetrische Vorzugskonformation an. Bei 98°C ist der Konformationswechsel schon rasch auf der NMR-Zeitskala: Die beiden C-Atome haben zufällig gleiches δ 140.8 (Abb.32).

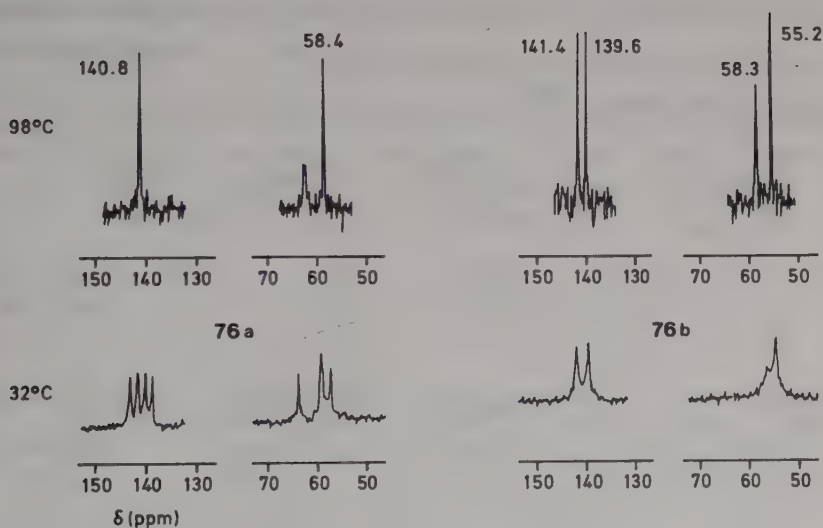
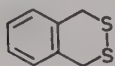


Abb.32. Ausschnitte der ^{13}C -NMR-Spektren von 76a und 76b bei 32°C und 98°C in $[\text{D}_6]\text{DMSO}$

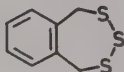
Im ^{13}C -NMR-Spektrum des Isomeren 76b sieht man bei 32°C die eben

erwähnten Signale verbreitert, also noch in der Koaleszenzphase. Bei 98°C zeigt der doppelte Signalsatz zwei verschiedene Benzylreste an (Abb.32)

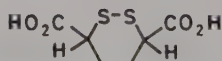
Temperaturabhängige NMR - Phänomene wurden bei cyclischen Di- und Tri-sulfiden häufig gefunden. Nach FRIEBOLIN et al.¹²⁹⁾ liegen diese bei tiefer Temperatur in mehreren Ringkonformeren mit langsamer Inversion vor; die Disulfid - Brücke besitzt orthogonale C - S - Bindungen und zeigt bei Drehungen hohe Rotationsbarrieren. Für Diphenyldisulfid bietet die Literatur¹³⁰⁾ eine cis - Barriere von $\Delta G^\ddagger = 7.7 \text{ kcal mol}^{-1}$, für Diethyldisulfid sogar $13.2 \text{ kcal mol}^{-1}$. FRIEBOLIN und Mitarbeiter ermittelten für 78 NMR - spektroskopisch eine Inversionsbarriere von $\Delta G^\ddagger = 13.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ (Koaleszenztemperatur 0°C). Für das Trisulfid 79 wurden $\Delta G^\ddagger = 17 \text{ kcal mol}^{-1}$ gefunden (Koaleszenz bei 83°C). Das cyclische Disulfid 80 nimmt im Kristall Sesselkonformation ein; der Diederwinkel der CS - Bindungen beträgt $60.3 \pm 1.5^\circ$ (gestaffelte Stellung der freien Elektronenpaare)¹³¹⁾.



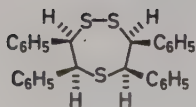
78



79

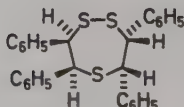


80



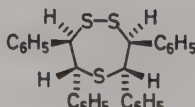
C_5

76 c



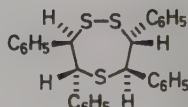
C_2

76 d



C_5

76 a



C_2

76 b

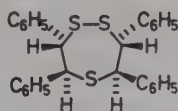
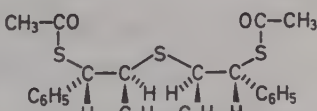
Für die Tetraphenyltrithiepane gibt es vier Strukturen mit bilateraler Symmetrie. Solche mit je einer cis- und einer trans-Stilben-Einheit werden durch

die Spektren ausgeschlossen. Von den oben dargestellten Strukturen sind die erste und dritte durch eine Symmetrieebene ausgezeichnet, die zweite und vierte durch eine zweizählige Achse. Die beiden ersten Formeln enthalten zwei cis-Stilben-Einheiten, die folgenden zwei trans-Stilben-Elemente als Bausteine.

Stellt man im Molekülmodell die Disulfidbrücke mit 60° ein, lassen sich Sesselformen bauen, an denen man die Diederwinkel der Diphenylethan-Einheiten abschätzen kann. Für trans-Konfigurationen findet man Winkel von $160 - 170^\circ$, nach Umklappen $20 - 30^\circ$, für cis-Konfigurationen $80 - 100^\circ$. Nach der KARPLUS-Gleichung¹³²⁾ und einer Molekülmodellbetrachtung ergeben sich für trans-Anordnungen $^3J_{H,H} = 6.1 - 8.9$ Hz und für cis-Stellungen $0 - 1$ Hz. In $[D_6]DMSO$ wurden für 76a $J_{3,4} = J_{6,7} = 9.9$ Hz, für 76b 9.2 Hz gemessen. Dies sprach mehr für trans- als für cis-Konfiguration in beiden Diastereomeren.

Die ähnlichen Massenspektren der beiden Trithiepane zeigen als Fragmente den Verlust des Thiobenzaldehyds, des Stilbens und eines formalen Stilben-Disulfids an.

Mass Spectrum:	456	334	276	212	180
(70 eV, 140 °C)	M^+	$M^+ - C_7H_6S$	$M^+ - C_{14}H_{12}$	$M^+ - C_{14}H_{12}S_2$	$C_{14}H_{12}^+$
%	< 1	17	11	40	100

Disulfide		$\xrightarrow[\text{-H}_2]{\text{LiAlH}_4, \text{THF}}$	$\xrightarrow{\text{AcCl}}$	
Cleavage				

Isomer	mp	mp	$\delta(CH_3)$	δ_A	δ_B
<u>76a</u> Major	209–211 °C	<u>81a</u> 95–96 °C	2.29	4.10	5.06
<u>76b</u> Minor	192–193 °C	<u>81b</u> 124–125 °C	2.25	3.78	4.87

Schon die AB-Spektren der Benzyl-H, d.i. das Fehlen der virtuellen

Kopplung, ist kaum mit einem 1,2,3 - Trithiepan vereinbar. Der chemische Beweis bedient sich der reduktiven Lösung der S - S - Bindung mit Lithiumalanat, wobei 1 Moläquivalent H_2 freigesetzt wurde. Das Bis - thiolat - anion wurde in situ mit Acetylchlorid umgesetzt. Jedes Diastereomer lieferte ein kristallines Diacetylderivat 81a bzw. 81b, das noch alle drei S enthielt. Auch die offenkettigen Thioester verrieten die bilaterale Symmetrie in ihren NMR - Spektren, diesmal jedoch schon bei Raumtemperatur.

Welches sind nun die korrekten Konfigurationen der Trithiepane? Die Röntgenstrukturanalyse (siehe Kap.7.5), erbrachte für das Hauptisomere 76a die meso - Konfiguration mit trans - Stilben - Bausteinen. Mechanistische Erörterungen (Kap.7.4) hatten uns schon vorher die Annahme nahegelegt, daß die beiden isolierten Trithiepane 76 formale trans - Stilben - Einheiten bergen.

Kontrollversuche zur Trithiepan - Bildung zeigten, daß diese in DMSO weder aus cis - Stilben und $LiSC_6H_5/S_8$ entstehen, noch daß Tetraphenylthiiran (60) unter Thiophenolat - Einfluß als S - Donor für cis - Stilben fungieren kann. In beiden Fällen waren die 7 - gliedrigen Ringe nicht nachweisbar.

7.3 Kinetik der katalytischen Entschwefelung

7.3.1 Natriumthiophenolat

Es genügten 0.5 mol% $NaSC_6H_5$, um die Reaktion von 56 nach der in Kap.7.1 angegebenen Stöchiometrie mit einer Halbwertszeit von weniger als 1 min (!) ablaufen zu lassen. Die kleinen Katalysatormengen (weniger als 1 mg pro NMR - Rohr) verursachten Störanfälligkeit. Wie bei 3 - Nitrophenyl - 2,2 - diphenylthiiran (64) entstand ein "Blindverbrauch". Zur Vermeidung von Wägefehlern wurde k_2 durch Konzentrationsvariation ermittelt. Mehrere Proben einer Reihe wurden möglichst unter identischen Bedingungen gemessen. Drei Meßreihen mit unabhängigen Einwagen wurden durchgeführt (Tab.25). Die Einzel-

messungen gehorchten einwandfrei der ersten Reaktionsordnung (Abb.33).

Obwohl in 10s - Abständen gemessen werden mußte, ergab die Computerauswertung meist eine sehr gute Anpassung an die Meßpunkte.

Tab.25. Entschwefelung von cis - 2,3 - Diphenylthiiran (56) in $[D_6]DMSO$ unter Argon bei $34^{\circ}C$ mit $NaSC_6H_5$; drei Versuchsreihen

$NaSC_6H_5$ mM (mol%)	<u>56</u> M	$10^3 \cdot k_{1\psi}$ s^{-1}	k_2 $M^{-1} s^{-1}$	$k_{2,korr}$ s^{-1}	Olefin %	<u>76</u> %
Meßreihe 1						
7.85 (1.0)	0.785	7.14 ± 0.18	0.91	2.91	35	60
10.87 (1.5)	0.725	16.13	0.57	1.48	32	61
12.47 (1.8)	0.693	20.83	0.73	1.67	36	58
Meßreihe 2						
7.85 (1.0)	0.785	11.47	0.24	1.46	33	58
9.72 (1.3)	0.748	17.02	0.69	1.75	34	59
10.87 (1.5)	0.725	20.71	0.63	1.86	32	56
12.47 (1.8)	0.693	24.78	0.71	1.99	33	55
Meßreihe 3						
4.31 (0.5)	0.856	12.65	0.12	2.94	32	61
5.07 (0.6)	0.841	15.14	0.45	2.97	33	59
5.82 (0.7)	0.826	17.38	0.46	2.99	33	60
6.53 (0.8)	0.812	19.85	0.44	3.04	33	60
7.89 (1.0)	0.785	24.37	0.47	3.09	33	59

Bei den 12 Versuchen der Tab.25 wurden die Umsätze gegen Trimethoxybenzol als zugewogenem Standard bestimmt. Die Integrale nach Abschluß der Reaktion wurden für die 12 Versuche gemittelt und wiesen auf $33.3 \pm 0.4\%$ cis - Stilben und $58.8 \pm 0.6\%$ der Trithiepane 76. In präparativen Versuchen

wurde ein kleiner Anteil an unlöslichen Oligomeren gefunden; nach NMR-Analyse wurden maximal 8% 56 in Polymere oder unbekannte Produkte umgesetzt.

Division von $k_{1\psi}$ durch mM NaSC₆H₅ ergab bei den ersten beiden Meßreihen kein konstantes k_2 . Bei diesen Meßreihen blieb der "Blindverbrauch" innerhalb einer Reihe konstant; k_2 wurde nach dessen Subtraktion gut reproduziert ($k_{2,\text{kor}}$ in Tab.25). Ich versuchte, den Blindverbrauch zu minimieren. Besonders reines [D₆]DMSO, 56 und NaSC₆H₅ sowie striktes Arbeiten unter Argon ergaben in der dritten Meßreihe bei der Auftragung von $k_{1\psi}$ gegen die Katalysator-Konzentration eine Gerade, die nahezu durch den Nullpunkt ging (Abb.34).

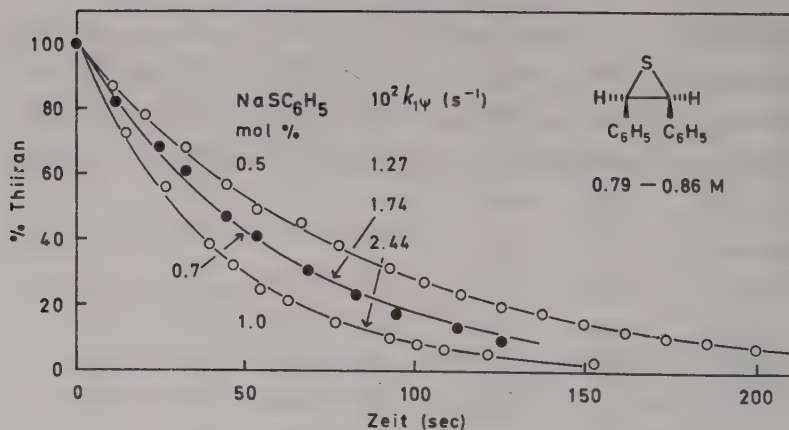


Abb.33. Nucleophile Entschwefelung von 56 in [D₆]DMSO bei 34°C unter Argon; Konzentrationsvariation mit Natriumthiophenolat; einige Messungen der Reihe 3 (Tab.25)

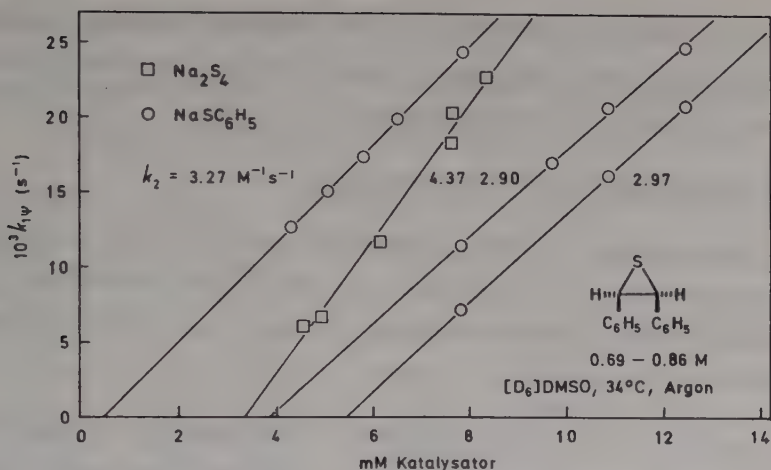


Abb.34. Auftragung von $k_{1\psi}$ (Tab.25) gegen mM Katalysator; drei unabhängige Meßreihen für Natriumthiophenolat

Die Ausgleichsrechnung erbrachte folgende drei Geraden:

$$\begin{aligned} k_{1\psi} &= 2.96(5) [\text{M NaSC}_6\text{H}_5] - 0.016; \text{ Blindverbrauch } 5.40 \\ k_{1\psi} &= 2.90(4) [\text{M NaSC}_6\text{H}_5] - 0.011 \quad \text{in mM} \quad 3.79 \\ k_{1\psi} &= 3.27(6) [\text{M NaSC}_6\text{H}_5] - 0.0015 \quad 0.46 \end{aligned}$$

Aus den drei k_2 -Werten wurde der Mittelwert mit Standardabweichung berechnet:

$$\overline{k_2} = 3.04(8) \pm 0.11(6) \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (3.8\%)$$

Wie beim Triphenylthiiran ist die aktive Spezies empfindlich gegen Sauerstoff. Durchführung der Reaktion im O_2 -gesättigten DMSO führte zu deutlicher Verlangsamung und Abstoppen der Thiiran-Desulfurierung.

Der Vergleich mit dem spontanen Schwefelverlust aus 56 verrät eine ungewöhnliche Wirksamkeit der nucleophilen Katalyse. 1 M Natriumthiophenolat

beschleunigt die Reaktion 200 Millionen-fach. Nochmals sei betont, daß der Eigenzerfall einem anderen, unbekannten Mechanismus folgt, da er keine Trithiepane und mehr trans als cis-Stilben produzierte.

7.3.2 Natriumtetrasulfid und Natriumbenzylthiolat

In Reihenversuchen mit diesen Nucleophilen bestimmte ich k_2 -Konstanten und Produktverteilung. Bei beiden trat ein deutlicher "Blindverbrauch" auf, der trotz sorgfältigen Experimentierens die hohe Empfindlichkeit dieser Salze gegen äußere Einflüsse (besonders Sauerstoff) belegt.

Na_2S_4 löste sich tiefgrün in $[\text{D}_6]\text{DMSO}$. Nach Zusatz zur Thiiranlösung schlug das Grün in 5s nach farblos um. Die sehr schnelle Umsetzung folgte exakt der pseudoersten Ordnung. Abb.34 zeigt die k_2 -Gerade, während Tab.26 die Einzelversuche bietet.

Natriumbenzylthiolat reagierte in allen Einzelheiten analog Natriumthiophenolat; es war noch empfindlicher gegen Sauerstoff.

k_2 -Bestimmung und Blindverbrauch:

Na_2S_4	$k_{1\psi} = 4.37 [\text{M Na}_2\text{S}_4] - 0.014$	3.32 mM
$\text{NaSCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	$k_{1\psi} = 0.94 [\text{M NaSCH}_2\text{C}_6\text{H}_5] - 0.0015$	1.63 mM

k_2 des Tetrasulfids ist 1.4 mal größer als k_2 von Thiophenolat, während k_2 des Benzthiolats 3.3 mal kleiner ist. Da nur je eine Versuchsreihe mit einer Einwaage zugrunde liegt, möchte ich angesichts der Empfindlichkeit des Na_2S_4 keine Schlüsse aus diesen Zahlenverhältnissen ziehen. Ein wichtiges Ergebnis ist die nahezu gleiche Produktverteilung bei allen drei Katalysatoren. Bei Na_2S_4 wurden $32 \pm 0.4\%$ (Standardabweichung des Mittelwerts) cis-Stilben und $68.8 \pm 0.7\%$ Trithiepane gefunden, beim Benzthiolat $33.3 \pm 1.3\%$ und $65.5 \pm 1.5\%$. Die Katalyse folgt gut der Stöchiometrie: 3 Thiirane $\rightarrow$ cis-Stilben + Trithiepan.

Die Ausbeuten lassen kaum noch Platz für Polymere.

Tab.26. Entschwefelung von cis - 2,3 - Diphenylthiiran (56) in [D₆]DMSO unter Argon bei 34°C mit Natriumtetrasulfid und Natriumbenzthiolat

Katalysator	<u>56</u>	$10^3 \cdot k_{1\psi}$		$t_{1/2}$	Olefin	<u>76</u>
mM (mol%)	M	s^{-1}		s	%	%
<u>Na₂S₄</u>						
4.59 (0.54)	0.856	6.10	± 0.09	114	32	70
4.86 (0.65)	0.748	6.72	0.15	103	31	66
6.20 (0.76)	0.826	11.59	0.25	60	33	70
7.70 (0.97)	0.798	18.11	0.20	38	31	68
7.70 (0.97)	0.798	20.26	0.21	34	32	69
8.41 (1.08)	0.785	22.54	0.23	31	33	70
<u>NaSCH₂C₆H₅</u>						
3.11 (0.4)	0.786	0.82	0.03	845	33	62
7.02 (1.0)	0.707	6.52	0.19	106	34	67
8.15 (1.2)	0.684	5.99	0.13	116	36	69
9.71 (1.5)	0.653	6.80	0.14	102	30	64

7.3.3 Piperidin

Wie bei der Entschwefelung des Triphenylthiirans trat auch hier eine deutliche Induktionsperiode auf; Abb.35 zeigt zwei Plots mit der Anlaufphase. Bei 56 trat jedoch keine Farbänderung nach dunkelrotbraun auf. Tab.27 belegt die übliche Produktverteilung: cis - Stilben und 76 entstehen äquimolar.

Die letzte Zeile der Tabelle beschreibt, wie auch bei Piperidin die katalytisch wirksame Spezies durch Sauerstoff zerstört wird.

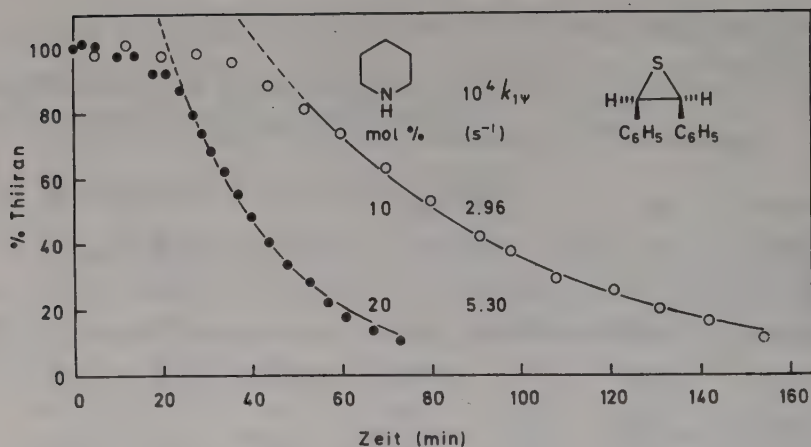


Abb.35. Nucleophile Entschwefelung von 56 (0.785 M) in $[D_6]$ DMSO bei 34°C unter Argon mit Piperidin

Tab.27. Entschwefelung von cis - 2,3 - Diphenylthiiran (56) in $[D_6]$ DMSO unter Argon bei 34°C mit Piperidin

Piperidin mM (mol%)	t_I min	$10^4 \cdot k_{1\psi}$ s^{-1}	$10^3 \cdot k_2$ $M^{-1}s^{-1}$	Olefin %	<u>76</u> %
157 (20)	24	6.77 ± 0.17	4.31	33	62
157 (20)	22	5.30	3.37	34	62
79 (10)	42	2.96	3.74	35	61
79 (10)	30	2.15	2.72	34	62
188 (24)	24	7.81	4.15	34	64
188 (24) *	32	3.69	1.96	29	57

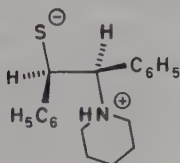
* Reaktion unter O_2 ; nach Abbruch der Reaktion noch 16% 56

Der Mittelwert von k_2 mit Standardabweichung wurde aus 5 Messungen der Tab.27 zu $3.66 \pm 0.29 \cdot 10^{-3} M^{-1}s^{-1}$ (7.8%) bestimmt. Die Ausbeute an

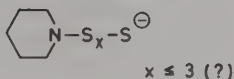
cis-Stilben betrug $34.0 \pm 0.3\%$; $62.2 \pm 0.5\%$ der Thiiran-H fand man in den Trithiepanen wieder (2 Diastereomere, 3:1).

Thiophenolat reagiert mit 56 830 mal schneller als Piperidin. Bei Triphenylthiiran betrug dieser Faktor nur 2.8! 56 reagierte mit Piperidin sogar etwas langsamer als Triphenylthiiran. Bei diesen Vergleich ist bedenken, daß man bei 56 eine Reaktion mißt, die dem raschen "Sofortverbrauch" des Triphenylthiirans (59) entspricht, da hier keine Aminpolysulfide entstehen. Sowohl bei Thiolaten als auch bei Piperidin resultierte die gleiche Produktverteilung; die Konkurrenz des Angriffs am C oder S des Thiirans wurde somit nicht beeinflusst.

Die Induktionsperiode läßt keinen Zweifel, daß auch hier Piperidin nicht das wirksame Agens ist. Die ^1H -NMR-Signale des Piperidins veränderten sich während der Reaktion nicht; eine chemische Umsetzung wie mit S_8 trat nicht auf (keine Tieffeld-Wanderung des H_2O -Peaks). Ich schließe daraus, daß nur ein winziger, aber doch konzentrations-proportionaler Teil des Piperidins in die aktive Species übergeht. Aber wie kann dann während der Entschwefelung die Katalysator-Konzentration konstant bleiben, wie dies die pseudoerste Ordnung lehrt? Man muß schließen, daß die katalysator-erzeugende Reaktion mit einer katalysator-verbrauchenden Reaktion gekoppelt wird, oder daß die katalysator-erzeugende Reaktion beim Ablauf der Kette abgeschaltet wird.



82



69

Aus dem Angriff des Piperidins auf den Thiiran-Kohlenstoff könnte 82 als Katalysator hervorgehen. Aber warum wird nur so wenig davon gebildet? Es ist

denkbar, daß das Piperidinium - ion 82 die in der Reaktionskette auftretenden Thiolat - ionen protoniert, damit eine Hemmwirkung ausübt. Es ist schmerzlich, daß man von den Eigenschaften der N - Thiolate 69 nichts weiß.

7.3.4 Stopppversuche

Stoppreagentien, die bei Triphenylthiuran die Thiophenolat - Katalyse der Entschwefelung abbrechen, waren auch bei 56 wirksam. Obwohl die Entschwefelung von 56 und 59 in einigen Punkten differiert, weisen die Stopppversuche auf anionische Zwischenstufen hin. In äquimolaren Mengen oder geringem Überschuss waren aktiv:

Methyliodid, Bleinitrat, Wurster - Salz (perchlorat), Trimethylchlorsilan, Nitrosobenzol, 1,4 - Dinitrobenzol.

Der Zusatz von 1,3 - Dinitrobenzol oder TEMPO verlangsamte die Entschwefelung nur wenig.

7.4 Mechanismus der Trithiepan - Bildung

Bei 56 greifen Nucleophile am C und am S des Thiuranrings an und führen in hoher Geschwindigkeit und Selektivität zu cis - Stilben und Trithiepanen. Oligomere als Nebenprodukte entstehen nur in vernachlässigbaren Mengen. Für die Trithiepan - Bildung ist die Einwirkung eines Nucleophils essentiell; der langsame Spontanzerfall liefert keine Trithiepane.

Cis - 2,3 - Diphenylthiuran nimmt unter den Thiuranen mit 2 oder 3 Arylresten eine Sonderstellung ein. Wie weiter unten berichtet wird, entstanden bei der katalytischen Entschwefelung von 2,2 - Diphenylthiuran (58) und trans - 2,3 - Diphenylthiuran (55) als Hauptprodukte Olefin und S₈ (!), begleitet von 10 - 20% Polymer, das den Restanteil des Thiuranschwefels enthielt.

Der abweichende Verlauf bei 56 erlaubt es, etwas tiefer zum Mechanismus

der Thiiran - Entschwefelung vorzustoßen. Einige wichtige Experimente seien zunächst geschildert.

Hemmwirkung von S_8

Bei Triphenylthiiran wurde das Phänomen des "Sofortverbrauchs" aufgedeckt. Auf schnelle Anfangsreaktion folgte in der Quasi - Stationärphase die gut meßbare, der pseudoersten Ordnung folgende Desulfurierung. Mit dem Auftreten von S_8 oder langkettigen Polythiolaten war eine Hemmung des besonders aktiven Monothiols verbunden.

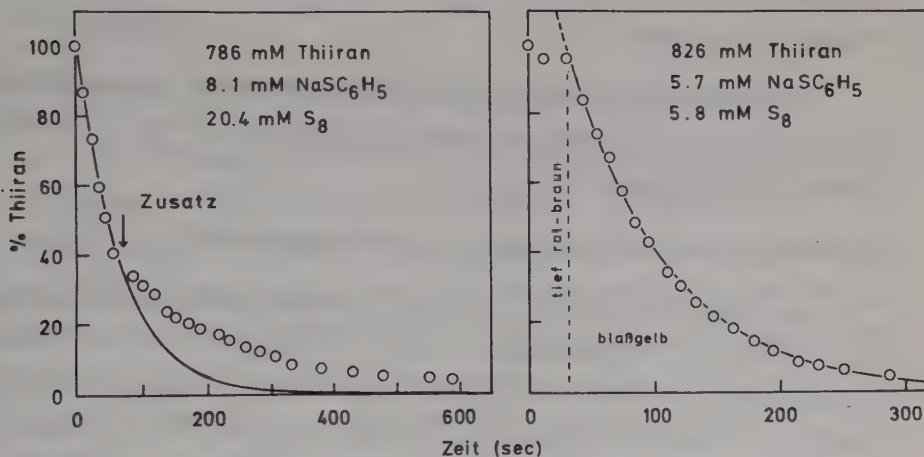


Abb.36. Nucleophile Entschwefelung von 56 in $[D_6]$ DMSO bei $34^\circ C$ unter Argon; Hemmung der thiophenolat - initiierten Reaktion mit Schwefel (links); Reaktion mit 0.7 mol% Thiophenolat/Schwefel - Gemisch als Starter (rechts).

Bei cis - Stilbensulfid tritt kein freier Schwefel auf. Der Zusatz von 3 mg (2.6mol%, 20.4 mM) zum $NaSC_6H_5$ - katalysierten Versuch im NMR - Rohr verzögerte den normalen Ablauf (Abb.36, links). Schwefel muß den langsamsten,

geschwindigkeits - bestimmenden Schritt hemmen.

Wurde die Entschwefelung mit der roten Mischung von 1 mol% NaSC_6H_5 und 1 mol% S_8 - formal $\text{C}_6\text{H}_5-\text{S}_9^-$ - gestartet, beobachtete man in mehreren Versuchen eine Induktionsperiode von ca. 30 - 50 s (Beispiel Abb.36, rechts). Das Verblassen der roten Farbe in dieser Phase zeigte an, daß Schwefel konsumiert wurde. Erst danach kam es zur üblichen raschen Reaktion pseudoerster Ordnung. Wie die "Sofortreaktion" bei Triphenylthiiran weist auch dieser Versuch die aktive Rolle dem Thiophenolat-ion selbst zu. Hier wird der Polythiolat - Schwefel in unbekannter Umsetzung verbraucht, bevor die rasche Reaktion von 56 einsetzt.

Bei diesen NMR - Versuchen wurde so wenig Schwefel zugesetzt, daß die Produktverteilung nicht beeinflußt wurde. Man fand jeweils 33% cis - Stilben und 62 - 65% Trithiepane.

Ablauf mit 40 oder 60 mol% Schwefel und Natriumthiophenolat

Dies änderte sich drastisch, wenn S_8 in hohen Konzentrationen zugesetzt wurde. 56 und Trimethoxybenzol wurden in $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ mit der tiefroten Suspension aus 3.35 mol% NaSC_6H_5 und 40 mol% S (S_8) vereinigt. In 30 min hellte sich die zunächst dunkelrotbraune Lösung und wurde farblos. Die NMR - Standard - Bestimmung nach 2h ergab nur 22% cis - Stilben und 40% der Ringprotonen von 56 lagen nunmehr im Trithiepan - Bereich . Eine Reihe neuer, kleiner Resonanzen im Bereich von δ 2.0 - 6.0 wies auf Oligomere hin.

Oligomere wurden bei einem weiteren Versuch als farbloses Pulver isoliert. Die Umsetzung von 56 mit 2.0 mol% Thiophenolat und 60 mol% S (S_8) in $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ dauerte 1 Stunde bis zur Entfärbung. Standardanalyse erbrachte 10% cis - Stilben; die Trithiepan - H erreichten nur noch 17%. Aus der Lösung in DMSO fiel ein farbloses Pulver aus, dessen Elementaranalyse zur Summen-

formel $C_{14}H_{12}S_{2.05}$ führte. Pro Thiiran wurde im Mittel ein zusätzlicher Schwefel eingebaut. Dabei sind Sulfid- und Trisulfid- neben Disulfid-gruppen wahrscheinlich.

Größere Mengen an S_8 bzw. Polysulfid-anion-Gemisch drängen den Reaktionsweg zurück, der mit kleinen Nucleophil-Konzentrationen wirksam ist. Eine Überfrachtung mit Schwefel ist offensichtlich ungünstig. Dies weist darauf hin, daß die Trithiepan-Bildung von der richtigen S-Kettenlänge der Zwischenstufen mitbestimmt wird. Ein vergleichbarer Effekt trat bei trans-2,3- und 2,2-Diphenylthiiran nicht auf; neben Abscheidung von S_8 fand ich dort nur Polymerbildung.

Umsetzung mit Natriumthiophenolat und überschüssigem Methylodid

Bei Umsetzungen mit $NaSC_6H_5$ im Verhältnis 1:1 in $[D_6]DMSO$ wurde das Thiiran 56 in Sekundenschnelle verbraucht. Die goldgelbe Lösung der Thiolat-anionen wurde nach 1 min mit Methylodid behandelt. Wie bei Triphenylthiiran bestand die Hoffnung, nun Methylsignale abgefangener Anionen sichtbar zu machen. Im Bereich dieser Resonanzen wurde aber ausschließlich Thioanisol (δ 2.40) gefunden! Im Gegensatz zu den Versuchen mit 59 (Kap.5.5.1) ließen sich hier also keine Polysulfid-anionen abfangen; auch die fehlende rotbraune Farbe sprach gegen deren Auftreten.

In mehreren Versuchen betrug die cis-Stilben-Ausbeute bis zu 40%; nur 40% der ursprünglichen 56-H fand man im Bereich δ 3.8-6.0 in sehr kleinen 1H -NMR-Signalen. Ein großer Teil der 40% muß Oligomeren zugeordnet werden (Abb.37). Dünnschichtchromatographisch wurden beide Trithiepane und mehr als fünf neue Produkte (Oligomere) nachgewiesen. Massiver Nucleophil-Einsatz steigerte also den Anteil an cis-Stilben, die Selektivität bezüglich der Trithiepan-Bildung ging jedoch verloren.

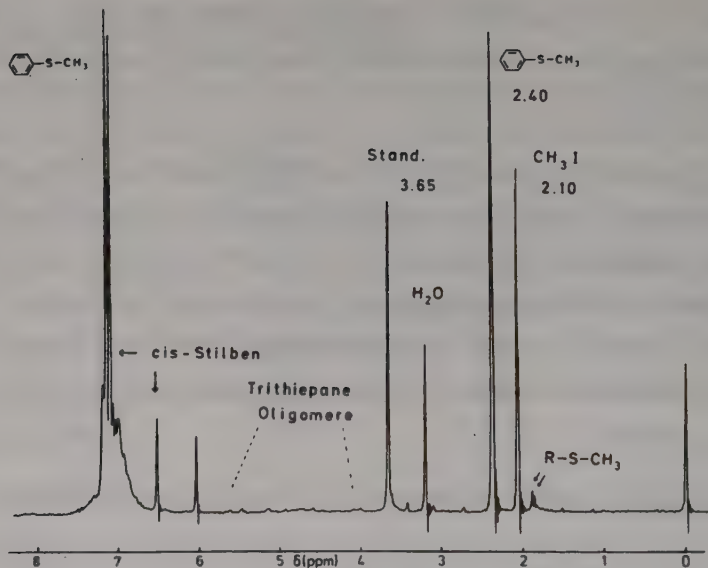


Abb.37. Nucleophile Entschwefelung von 56 bei 25°C unter Argon mit 100 mol% Natriumthiophenolat; ^1H -NMR-Spektrum nach Abstoppen mit Überschuß Methyljodid

Nur 86% des eingesetzten Thiophenolats wurden als Thioanisol wiedergefunden. Der Rest wurde möglicherweise als Endgruppe in Oligomere eingebaut. Nach Abfangen mit Methyljodid traten bei δ 1.7 – 1.9 kleine Resonanzen auf, die anderen methylierten Funktionen R-S^- zugeordnet werden.

Bei analoger Umsetzung von 56 mit einem 1 Äquivalent Natriumbenzylthiolat entstanden sogar 54% cis-Stilben, während im Trithiepan-Bereich nur noch undefinierbare Signale zu finden waren. Der S-Angriff war noch deutlicher vor dem C-Angriff bevorzugt als bei Thiophenolat.

Diskussion

Das Fehlen des *trans*-Stilbens beweist, daß 56 wie Triphenylthiiran cheletrop unter Retention entschweifelt wird. Radikal-Zwischenstufen können ausgeschlossen werden. Stopp- und Abfang-Versuche weisen auf anionische Zwischenstufen.

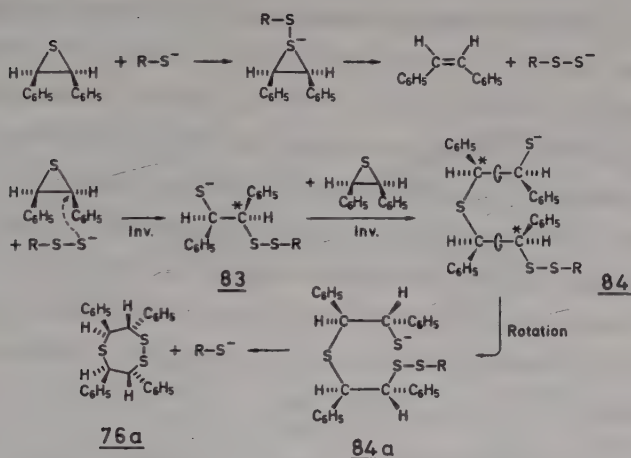


Abb.38. Reaktionsweg zur Bildung von *trans*-Diphenylethan-Einheiten in den Trithiepan-Diastereomeren

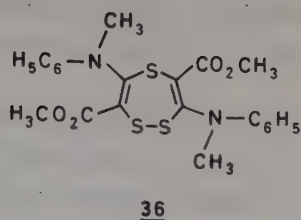
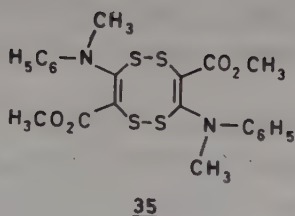
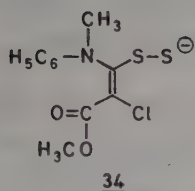
Wenn in Abb.38 $R = C_6H_5$ ist, geht aus der Desulfurierung das Phenylthiolat-anion hervor. Letzteres greift am C-Atom des dreigliedrigen Ringes an. Die Ringöffnung liefert in 83 eine neue Thiolat-Funktion und ist von Inversion am substituierten C-Atom begleitet. Thiolat-anion 83 reagiert mit einem zweiten Thiiran-Molekül in dem gleichen S_N2 -artigen Modus unter Ringöffnung. Eine zweite Inversion ist die Folge; die beiden invertierten Zentren

sind in 84 durch Sterne markiert. Im Rotameren 84a spaltet die Thiolat-Funktion eine Schwefel-Schwefel-Bindung unter Bildung des cyclischen Disulfids 76a. Dieser letzte Reaktionstyp ist als Thiol-Disulfid-Austausch ^{123,124)} bekannt. Eine Inversion an jeder cis-Diphenylthiiran-Einheit bedeutet Umwandlung in trans-Stilben-Bausteine. Der Illustration dient hier die meso-Form 76a; der gleiche Weg kann auch die D,L-Form 76b ergeben.

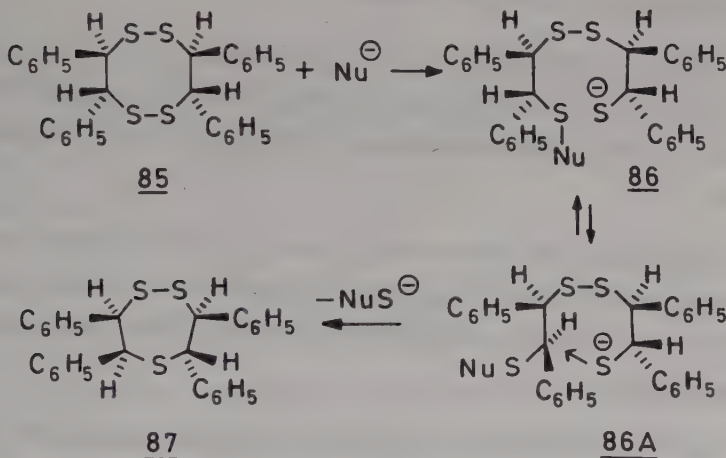
Die experimentell bestätigte Stöchiometrie erlegt diesem Reaktionsweg harte Bedingungen auf. So erfordert der in Abb.38 gezeigte Vorschlag, daß das Thiophenolat-ion nur am Thiiran-Schwefel, nicht am -Kohlenstoff angreift. Umgekehrt darf das Dithiolat-Anion nur den Thiiran-Kohlenstoff attackieren, ohne sich aber an der Desulfurierung zu beteiligen. Solche Selektivitäten der Nucleophile im Rahmen des abgebildeten Reaktionsweges verstoßen nicht gegen Grundprinzipien. Es gibt keine allgemein gültige Aktivitätsreihe für Nucleophile. Vielmehr verfügt jedes Elektrophil über seine spezifische Nucleophilie-Sequenz. Solche Reihen können für den Thiiran-Schwefel und -Kohlenstoff durchaus verschieden sein.

Die Stufenfolge bietet einen so massiven Widerspruch, daß es nötig ist, jede einzelne Stufe erneut in Frage zu ziehen. Das Monothiolat-ion 83 müßte nach den zuvor geschilderten zwingenden Bedingungen nur am Thiiran-Schwefel angreifen. Würde 83 in das Dithiolat übergehen, dann sollte die 84 entsprechende Stufe 2 Disulfid-Bindungen bergen und statt eines Trithiepins das 1,2,5,6-Tetrathiacyclooctan-Derivat 84 liefern. Kann 85 Zwischenstufe auf dem Weg zu 76 sein?

BOBERG et al.⁶³⁾ isolierten das Trithiepin 36 und postulierten das Bis-disulfid 35 als Vorstufe, die bei 0°C spontan Schwefel verlieren sollte; 35 seinerseits sollte aus der Dimerisierung des Dithiolat-ions 34 hervorgehen. Im alkalischen Medium sind auch andere Wege denkbar. Der Schwefel könnte vor



der Dimerisierung auf andere Thiolat - Anionen übertragen werden.



Ist der 8 - gliedrige Ring als Zwischenstufe denkbar, die an ein Nucleophil Nu^- Schwefel abgibt? Nach Ringöffnung könnte die Thiolat - funktion in 86 bzw. seinem Rotameren 86A mit einer $\text{S}_{\text{N}}2$ - Reaktion den Sulfidring schließen. Genau dies, Übergang eines Disulfids in das Monosulfid unter Inversion an einem C - Atom, beobachteten HARPP und GLEASON⁷⁴⁾ mit Tris(diethylamino)phosphin als Nucleophil. Dieser Reaktionstyp vollzog sich bei Dibenzylsulfid 30000 -

mal rascher als bei Dipentyl-disulfid. Leider würde mit der dritten Inversion 86A → 87 ein asymmetrisches Trithiepan entstehen, was ich ausschließen kann.

Die postulierte Zwischenstufe 83 ist vom Benzylthiolat-Typ. Ob dieser Typ sich von Thiophenolat darin unterscheidet, daß er bevorzugt am Thiiran-Kohlenstoff angreift? Wie schon in Kap.7.3.2 besprochen, ist auch Natriumthiobenzylat zur Trithiepan-Bildung aus 56 geeignet. Hier verwickelt man sich in einen unlösbaren Widerspruch. Würde $\text{NaSCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ am Thiiran-C den Ring öffnen, dann wäre die Wechselwirkung von Thiolat-ion mit Disulfid, die zum Trithiepan führt, nicht mehr möglich.

Einziger Reaktionsweg bliebe die Oligomerisation unter Verknüpfung mit Monosulfid-Brücken. Die Trithiepan-Bildung ist nahezu unempfindlich gegenüber der Natur des initiiierenden Nucleophils: NaSC_6H_5 , Na_2S_4 , $\text{NaSCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, Piperidin.

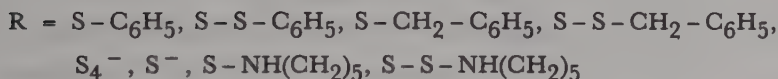
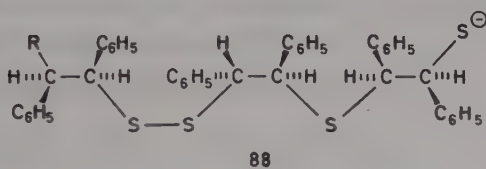
Weiterhin kann das Schema über 83 und 84 die Hemmwirkung des Schwefels oder Polysulfid-anionen nicht erklären; nach der ersten C-S-Ringöffnung würde ja eine Thiolat-funktion für die Fortsetzung der Reaktionskette zur Verfügung stehen.

Bisher wurde nicht berücksichtigt, daß 56 mit Thiophenolat auch eine kleine Menge Oligomere ergab. Wenn $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}^-$ nicht nur am S, sondern auch am C reagieren darf, wird die Oligomer-Bildung angestoßen. Nehmen wir versuchsweise an, daß alle Monothiolate S und C angreifen können. Der einleitende Angriff von Thiophenolat am Thiiran-C führt zur Ausbildung einer Sulfidbrücke; damit ist der Ringschluß nach Abb.38 über Thiol-Disulfid-Austausch versperrt. Eine Weiterreaktion zu Oligomeren wäre jedoch möglich.

Jede Monothiolat-Spezies kann entschweifeln und zum Dithiolat reagieren. Zudem ist jede Übertragung eines Schwefelatoms von einem Dithiolat auf ein

Monothiolat möglich. Man könnte eine Oligomerkette erwarten, in der Mono-
sulfid- und Disulfid-Brücken statistisch verteilt sind. Wie erklärt man nun die
hohe Trithiepan-Ausbeute?

Beide Trithiepane sind gegen Nucleophile in DMSO stabil. Die Röntgen-
strukturanalyse (nächstes Kapitel) zeigt die besonders günstige Konfiguration und
Konformation der meso-Verbindung 76a. Alle Phenylgruppen stehen in äqua-
torialer Anordnung zum Siebenring, der in Sesselform vorliegt. Vielleicht sind die
Trithiepane thermodynamisch günstiger als offenkettige Oligomere, da sie nicht in
solche überführt werden.



Ist es vorstellbar, daß sich die Oligomerenkette vom Ende her aufrollt und
sich in Trithiepan-Einheiten "auflöst"? Der Formelausschnitt 88 suggeriert diese
Möglichkeit. Sie ist aber gebunden an ein strenges Alternieren von -S- und
-S-S-Brücke und das endständige Thiolat-ion muß einer Sulfidbrücke be-
nachbart sein. Folgen zwei -S-Glieder in der Kette aufeinander, bricht das
"Aufrollen" an dieser Stelle sofort ab. Die Alternanz von -S- und -S-S-
erzwingt die gleiche Schrittfolge, die uns in Abb.38 schon in Schwierigkeiten
brachte. Nur wenn das Oligomer mit zwei endständigen -S-Gliedern die
nächsten Thiirane alternierend anlagert, ist der Weg über das Oligomer keine
Scheinlösung. Ein Teil des Materials ginge aber irreversibel als Oligomer ver-

loren. Die experimentell gefundene Produktbilanz erlaubt bei NaSC_6H_5 maximal 8% Oligomere.

Hemmung durch Schwefel

Aufgrund des α -Effekts (PEARSON¹³³), JENCKS¹³⁴) sollten Dithiolat-anionen leichter am C-Atom angreifen, vielleicht Monothiolate leichter am Thiiran-S. Nur ein kleiner Teil des Monothiolats würde dann irreversibel in Oligomeren gebunden.

Elementarer Schwefel (S_8) wird im Medium, das Thiolat-anionen enthält, in den Schwefel-Pool eingebracht; Monothiolate werden in Polythiolate übergeführt. Im Rahmen der Abb.38 würde das initiiierende R-S^- zugunsten von R-S_x^- in seiner Konzentration eingeschränkt, das nicht mehr am Thiiran-Schwefel angreifen kann. Aber sollte nicht jetzt R-S_x^- die Substitution am Thiiran-Kohlenstoff eingehen? Auch in 83 würde an die Thiolat-Funktion sogleich weiterer Schwefel angelagert. Mit überschüssigem Schwefel sollte man ein Oligo- oder Polymeres vom PENCZEK-Typ erwarten, in welchem Diphenylethan-Einheiten und Schwefelbrücken S_x ($x = 1$ bis n) einander abwechseln.

Damit ist zwar ein Anwachsen des Oligomeren-Anteils aufkosten der Trithiepan-Bildung erklärt, nicht aber das Geschwindigkeitsphänomen. Es ist mir derzeit noch nicht möglich, eine klare, allen experimentellen Gegebenheiten Rechnung tragende Interpretation der Trithiepan-Bildung zu geben.

Strukturabhängigkeit

Unter den phenylierten Thiiranan erbrachte nur das cis-2,3-Isomere Trithiepane. Die Ursache dieser Sonderstellung sehe ich in sterischen Faktoren des nucleophilen Angriffs am Thiiran-Kohlenstoff. Nur in cis-Stilbensulfid gibt

es eine Ringfläche, die lediglich H als Substituenten trägt. Auch Phenylreste am anderen C-Atom behindern; z.B. ist im 2,2-Diphenylthiiran das 3-C-Atom eine abgeschirmte Position.

Lediglich Styrolsulfid sollte dem Nucleophil noch freieren Zugang bieten. Die rasche Umsetzung erbrachte zu ca 75% Polymere neben ca 25% Styrol (Kap.10). Eine nähere Untersuchung hätte die zeitaufwendige Überwindung analytischer Schwierigkeiten erfordert.

Der Zufall wollte es, daß ich nach dem Triphenylthiiran gleich das cis-Stilbensulfid als Modell meiner Studie wählte. Schon in der Diplomarbeit erkannte ich die Konstitution der Trithiepane. Der sonderbar eindeutige Reaktionsverlauf erschien zunächst wie ein Schlüssel zum Desulfurierungs-Mechanismus. Es gelang bisher nicht, alle Türen aufzuschließen.

7.5 Röntgenstrukturanalyse des 3,4,6,7-Tetraphenyl-1,2,5-trithiepans

Die stereochemischen Überlegungen zum Mechanismus der Trithiepan-Bildung wurden durch eine Röntgenstrukturanalyse des Hauptdiastereomeren 76a bestätigt; Abb.39 zeigt die trans-Anordnung der vicinalen H in den Diphenylethan-Einheiten und die Sesselform des 7-gliedrigen Ringes.

BOCK und Mitarbeiter¹³⁵⁾ korrelierten für verschiedene Disulfide die S-S-Bindungslänge mit dem Torsionswinkel C-S-S-C. Während α -Liponsäure (5-Ring) und 1,2-Dithian-3,6-dicarbonsäure (6-Ring) etwa in der Mitte der betrachteten Reihe liegen, findet man das stabile Tetraphenyltrithiepan (7-Ring) am rechten unteren Rand des Diagramms (Abb.40). Hier befinden sich offenkettige Disulfide wie Diphenyl- und Dimethyldisulfid. Anders als kleinere Disulfide mit kleinerem Ring, besitzt es bereits den idealen Diederwinkel von 90° , was die hohe Stabilität des 7-Rings gegen nucleophilen Angriff erklärt. Besonders in der bioaktiven α -Liponsäure ist die Disulfidbindung länger und

deshalb labiler.

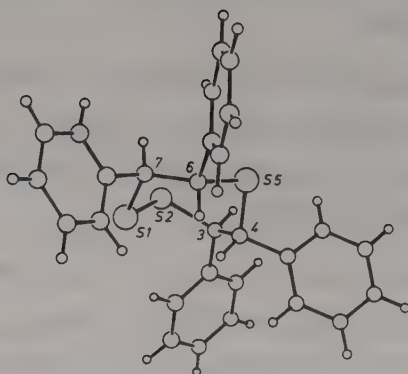


Abb.39. Röntgenstrukturanalyse des meso - Trithiepan

Die Bindungslänge zwischen S(1) und S(2) beträgt 2.036 Å; der diedrische Winkel an der S - S - Bindung liegt bei 91.3°.

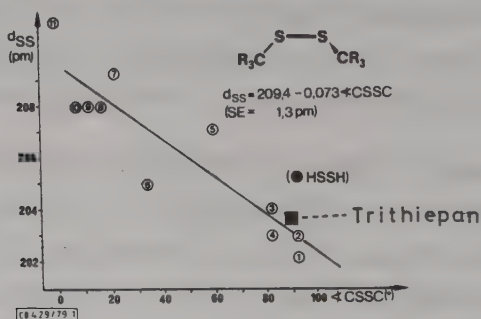


Abb. 1. Korrelation der Bindungslängen d_{SS} (pm) von Kohlenstoff-Disulfiden $(\text{C}_R)_2\text{S}-\text{S}-(\text{C}_R)_2$ mit deren Torsionswinkeln $\text{CS}-\text{SC}$ (°). Es bedeuten^{6,8)}: ① $\text{C}_R = \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, ② $\text{C}_R = \text{C}_6\text{H}_5$, ③ $\text{C}_R = \text{CH}_3$, ④ $\text{C}_R = \text{C}_2\text{H}_5$, ⑤ 1,2-Dithian-3,6-dicarbonsäure, ⑥ Liponsäure, ⑦ 1,2-Dithiolan-4-carbonsäure, ⑧ Aranotin, ⑨ Gliotoxin, ⑩ Sporidesmin und ⑪ Naphthaceno[5,6-cd:11,12-c'd']bis[1,2]dithiol („Tetrathietracen“)

Abb.40. Korrelation der Disulfid - Bindungslänge mit dem Torsionswinkel nach BOCK

Tab.28. Ausgewählte Strukturparameter (Bindungslängen, Bindungswinkel, Diederwinkel) des meso - Diastereomeren 76a

a) Bindungslängen (pm)		c) Diederwinkel	
S5 - C6	184.5(1)	S1 - C7 - C6 - C41	128.5
S1 - S2	203.6(1)	S1 - C7 - C41 - C6	- 129.3
S2 - C3	184.7(2)	S5 - C4 - C3 - C21	- 121.4
C4 - C3	154.8(3)	S5 - C4 - C21 - C3	- 127.5
S5 - C4	183.6(2)	C4 - S5 - C6 - C7	102.4
S1 - S7	184.2(2)	C4 - S5 - C6 - C31	- 134.1
C7 - C6	155.1(3)	C6 - S5 - C4 - C3	- 75.6
b) Bindungs - Winkel (grad)		C21 - C4 - C3 - C11	- 58.6
S5 - C6 - C7	113.0(1)	C6 - S5 - C4 - C21	161.9
C7 - C6 - C31	111.1(2)	C7 - S1 - S2 - C3	91.3
S5 - C4 - C21	106.9(1)	S2 - S1 - C7 - C6	- 39.3
S2 - C3 - C4	114.9(1)	S2 - S1 - C7 - C41	- 89.5
C4 - C3 - C11	108.8(2)	S1 - S2 - C3 - C4	- 74.9
S2 - S1 - C7	106.8(1)	S1 - S2 - C3 - C11	164.4
S1 - C7 - C6	113.6(1)	S1 - C7 - C6 - S5	- 49.2
C6 - C7 - C41	112.5(2)	S1 - C7 - C6 - C31	- 171.2
S5 - C6 - C31	108.4(1)	C41 - C7 - C6 - S5	- 177.7
S5 - C4 - C3	117.1(2)	C41 - C7 - C6 - C31	60.2
C3 - C4 - C21	109.1(1)	S5 - C4 - C3 - S2	60.4
S2 - C3 - C11	106.7(1)	S5 - C4 - C5 - C11	180.0
C6 - S5 - C4	103.9(1)	C21 - C4 - C3 - S2	- 178.2
S1 - S2 - C3	104.2(1)		
S1 - C7 - C41	112.0(1)		

Der Diederwinkel zwischen H(3) und H(4) beträgt 178.9°, der zwischen

H(6) und H(7) 178.0°. Die benzyllischen Protonen stehen jeweils nahezu anti-periplanar. Die hohe Kopplungskonstante $J = 9.9$ Hz ist die Folge. Der diedrische Winkel der Phenyle an C(3) und C(4) liegt bei 58.6°, zwischen C(6) und C(7) bei 60.2°.

7.6 Versuche mit cis - 2 - p - Fluorphenyl - 3 - phenyl - thiiran (57)

Die Substitution nur eines Phenylrings von 56 hebt die Symmetrie des Thiirans auf. Wie wirkt sich ein elektronen - ziehender Rest auf die Entschwefelung, besonders aber auf die Trithiepan - Bildung aus? Fluor sollte die Elektrophilie der Thiiran - 2 - Position so erhöhen, daß Nucleophile hier bevorzugt angreifen sollten. Eine Bevorzugung bestimmter Trithiepanstrukturen wäre die Folge.

Ausgehend von p - Fluorbenzaldehyd wurde cis - β - p - Fluorphenylstyrol hergestellt, das problemlos ins Thiiran 57 überführbar war. Bei der präparativen Umsetzung von 57 mit 23 mol% Piperidin isolierte ich 27% p - Fluor - cis - Stilben und insgesamt 35% Trithiepane 89, die jeweils 2 F enthielten. Mit Plattenchromatographie gelang die Auftrennung. NMR - Hochtemperaturspektren und das Massenspektrum zeigten jedoch, daß jede Fraktion aus mehreren Isomeren bestand. Dies soll am Beispiel der meso - Formen erläutert werden. Man erhielt vergleichsweise komplizierte Spektren.

Den Benzylteil der Hauptfraktion 89a zeigt Abb.41 bei starker Dehnung. Im Gegensatz zu 76a und 76b sind die AB - Systeme nicht mehr symmetrisch. Die Aufspaltung im linken Teil des Spektrums beruht nicht auf einer Kopplung H,F oder H,H, wie die ^1H - Homo - Entkopplung der aromatischen Protonen und ^{19}F - Breitbandentkopplung lehrte. Auch die Erhöhung der Proben temperatur auf 140°C beseitigte die Verdoppelung nicht. Es muß sich also um vier AB - Systeme handeln; im linken Teil unterscheiden sich die A - Teile geringfügig,

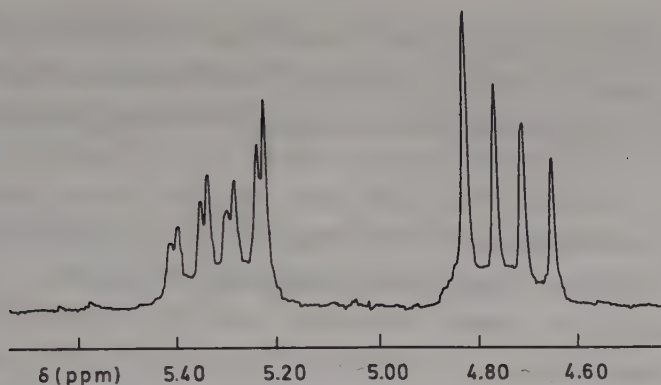
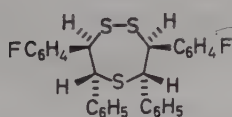
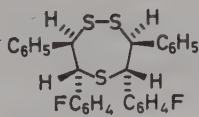


Abb.41. Gedehtes ^1H -NMR-Spektrum der meso-Diastereomeren-Fraktion in $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ bei 100°C

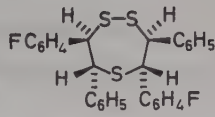
die B-Teile liegen paarweise übereinander. Es könnte sich um das Trithiepan 89C und das zugehörige zweite trans-Diastereomere handeln; man liest J-Werte von 11 bis 12 Hz ab.



89 A



B



C

4 AB-Systeme lassen sich nur durch das Vorliegen aller drei möglichen meso-Trithiepan-Strukturen A, B, C erklären. Je eines ist den symmetrischen Vertretern A und B zuzuordnen, die beiden anderen der Verbindung C (kein Symmetrieelement). Welche AB-Systeme zu welcher Verbindung gehören, konnte aus dem Gemisch heraus nicht geklärt werden. Bemerkenswert ist, daß sich die Signale der Isomeren nur so wenig unterscheiden. Dies wird unter der Annahme

verständlich, daß C jeweils eine der fluorierten trans-Diphenylethan-Einheiten enthält, aus denen A und B aufgebaut sind. Die Verknüpfung über S- und S-S-Brücken läßt nur eine geringe gegenseitige Beeinflußung der trans-Bausteine zu.

In ^{13}C -NMR-Spektren trat dieser Effekt als Verbreiterung einzelner Signale in Erscheinung. Es wurden beispielsweise für die 4 Benzyl-C-H nur 4 Dubletts aufgelöst, von denen 2 geringfügig breiter sind. 2 Resonanzen ($\delta = 58.6, 62.2$ ppm) gehören zu unsubstituierten Phenylen, die beiden anderen zu solchen mit p-Fluor-Substitution. Die Signale von C sind wechselseitig mit denen von A und B überlagert.

Das Massenspektrum stützte die Annahme eines Gemisches dreier meso-Formen. Bei 248, 230 und 218 Masseneinheiten fand man 3 deutliche Peaks, die nur durch das Vorliegen dreier Isomere erklärbar sind. Sie gehören jeweils zu den Bruchstücken von A, B und C, in denen zwei Phenylkerne durch einen Schwefel verknüpft sind.

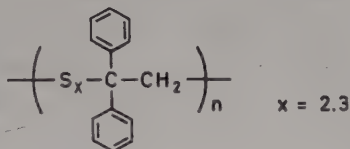
Für eine zweite Fraktion fand man ähnliche Spektrenstruktur wie bei 76b. Die Auflösung war deutlich schlechter, da ν_A und ν_B näher beisammen lagen.

8 Einwirkung von Nucleophilen auf 2,2-Diphenylthiiran (58)

8.1 Produkte

Der Eigenzerfall von reinstem 58 vollzog sich ohne Farberscheinungen nach erster Ordnung und lieferte 1,1-Diphenylethylen und Schwefel. Bei der nucleophilen Katalyse reagierten NaSC_6H_5 und Na_2S_4 ohne Induktionszeit, während eine solche bei Piperidin deutlich ausgeprägt war. Geschwindigkeitsmäßig nahm 58 im Vergleich mit Triphenylthiiran und cis-Stilbenepisulfid eine Mittelstellung ein. Ich fand sowohl S- als auch C-Angriff. Das Auftreten der bei 59

bekannten dunkelrotbraunen Farbe während und nach der Reaktion ging einher mit der Kristallisation elementaren Schwefels. Ein präparativer Versuch ergab 41% S₈, 62% 1,1-Diphenylethylen und 11% Polymere. Genauere Ausbeute-Angaben erbrachten die ¹H-NMR-Integrale, gegen Mesitylen nach kinetischen Versuchen gemessen: NaSC₆H₅ ergab 84.0 ± 0.6% Olefin sowie 15.8 ± 0.6% Oligomere, Na₂S₄ 82.7 ± 0.5% und 17.3 ± 0.5, Piperidin 83.0 ± 0.4 und 14.8 ± 1.1%. Die Protonen wurden nahezu vollständig erfaßt.



Aus der Elementaranalyse der Polymeren errechnete ich einen mittleren S-Gehalt von 2.3 pro 1,1-Diphenylethan-Einheit; rund die Hälfte des Thiiran-Schwefels wurde verbraucht. Gel-Permeations-Chromatographie lieferte eine breite Verteilung der Molekülmassen: der Hauptanteil lag bei 20 000 - 30 000, aber auch kleinere Oligomere bis 500 traten auf. Im ¹H-NMR-Spektrum absorbierten die aliphatischen Protonen bei δ 4.39 (breiter Berg), die aromatischen bei 7.20 (breites s).

8.2 Kinetische Versuche

8.2.1 Natriumthiophenolat

Mit 1-2 mol% NaSC₆H₅ lag t_{1/2} in der Größenordnung von 100 s. Die Anpassung an die pseudoerste Ordnung gelang ebenso gut wie bei den Messungen mit (56). Nach ca. 10 min schied sich aus der rotbraunen Lösung kristalliner Schwefel ab. k₂ wurde durch Auftragen von k_{1ψ} (Tab.29) gegen mM Thiophenolat bestimmt (Abb.42).

$$10^3 \cdot k_{1\psi} = 1.07 [\text{M NaSC}_6\text{H}_5] - 2.45 \text{ s}^{-1}$$

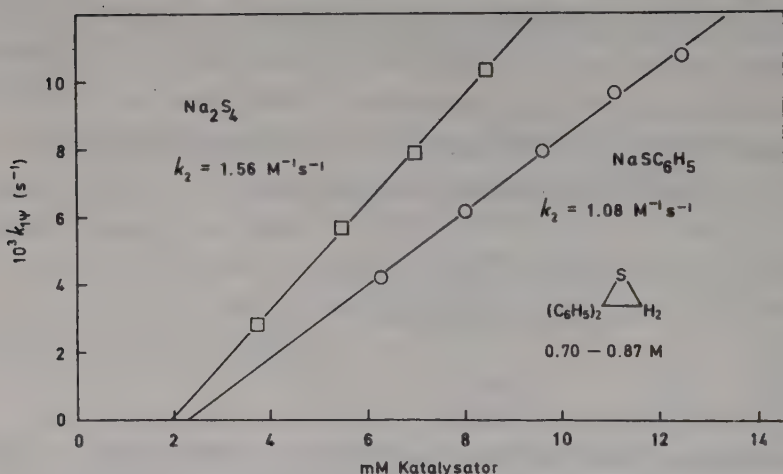


Abb.42. Entschwefelung von 58; Auftragung $k_{1\psi}$ gegen mM Natriumthiophenolat oder Natriumtetrasulfid in $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ bei 34°C unter Argon

Die Gerade schnitt die Abszisse bei 2.28 mM Katalysator; der "Blindverbrauch" war von etwa gleicher Größe wie bei 56. Nicht das Thiiran, sondern andere Faktoren scheinen diesen Verlust zu bedingen. 58 wurde nur 3mal langsamer entschwefelt als 56, das schnellste Thiiran. RAPP^{33g}) bestimmte k_2 der Reaktion von 58 mit $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ in CDCl_3 zu $1.39 \cdot 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bei 35°C . Die katalytische Entschwefelung in DMSO ist rund 1000 mal schneller! Ihr kommt somit auch präparative Bedeutung zu.

Den Proben einer anderen 58-Fraktion wurde das rotbraune Thiophenolat/ S_8 -Gemisch zugesetzt (Tab.29). Eine Induktionszeit von ca. 25 s war etwas fragwürdig. Die $k_{1\psi}$ -Konstanten dieser Versuche waren kleiner. Schwefel könnte wie bei Triphenylthiiran die aktive Thiophenolat-Konzentration vermindern.

Tab.29. Entschwefelung von 2,2 - Diphenylthiiran (58) in [D₆]DMSO unter Argon bei 34°C mit NaSC₆H₅ und NaSC₆H₅/S₈ - Gemisch

NaSC ₆ H ₅ mM (mol%)	58 M	10 ³ · k _{1ψ} s ⁻¹		t _{1/2} s	Olefin %	Oligomere %
6.28 (0.82)	0.819	4.24	± 0.05	164	83	17
8.02 (1.02)	0.785	6.17	0.05	112	84	15
9.63 (1.28)	0.754	7.96	0.12	87	87	13
11.11 (1.50)	0.725	9.67	0.13	72	82	18
12.48 (1.80)	0.698	10.68	0.21	65	82	18

NaSC ₆ H ₅ /S ₈ (gelöst)							
mM	mM	M	s ⁻¹	s ⁻¹	s	%	%
8.03	0.78	0.785	3.59	0.05	193	83	17
11.12	1.08	0.725	4.98	0.08	139	80	20
8.08	2.60	0.785	4.75	0.26	146	76	24

Auch hier wurde versucht, Zwischenstufen mit Methyljodid abzufangen und ¹H - NMR - spektroskopisch zu charakterisieren. Bei 56 wurde nur Thioanisol nachgewiesen. Im Gegensatz dazu zeigte das Spektrum hier in allen Einzelheiten die Signale, die im Versuch mit Triphenylthiiran (59, Kap.5.5.1) auftraten. Nach Ablauf der Entschwefelung lagen 83% 1,1 - Diphenylethylen, 17% Oligomere sowie Polysulfid - anionen vor. Bei 2,2 - Diphenylthiiran gab es keine Reaktionsfolge, die Schwefel in vergleichbarer Weise in Trithiepane einbaut wie bei 56! Trotz des Aufbaus der Polymeren trat die rote Farbe der Polythiolat - Lösung auf. Nur ein kleiner Anteil entfällt auf den C - Angriff als Weg der Polymer - Bildung.

8.2.2 Natriumtetrasulfid und Piperidin

Versuche mit Na₂S₄ (Tab.30) liefen ohne Induktionsperiode an. Konzentrationsvariation führte in bekannter Weise zur k₂ - Geraden mit Abszissen-

schnittpunkt 1.93 mM.

$$k_{1\psi} = 1.56 [\text{M Na}_2\text{S}_4] - 0.003 \text{ s}^{-1}$$

Das Tetrasulfid reagierte um den Faktor 1.5 schneller als Natriumthiophenolat (bei cis - Stilbenthiiran 1.4).

Tab.30. Entschwefelung von 2,2 - Diphenylthiiran (58) in $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ unter Argon bei 34°C mit Na_2S_4 und Piperidin

Na_2S_4 mM (mol%)	58 M	$10^3 \cdot k_{1\psi}$ s^{-1}	$t_{1/2}$ s	Olefin %	Oligomere %
3.78 (0.43)	0.872	2.83 ± 0.03	245	82	12 *
5.47 (0.65)	0.841	5.65 0.07	123	83	14 **
7.04 (0.87)	0.812	7.83 0.09	89	84	16
8.51 (1.11)	0.785	10.27 0.18	68	83	17
Piperidin mM (mol%)	58 M	$10^3 \cdot k_{1\psi}$ s^{-1}	t_I s	Olefin %	Oligomere %
29.2 (3.3)	0.874	2.22 ± 0.05	50	80	10
42.2 (5.0)	0.843	2.97 0.04	40	82	18
54.3 (6.7)	0.813	4.02 0.11	40	81	19
65.6 (8.4)	0.786	4.59 0.04	50	83	17
78.7 (10.4)	0.755	5.79 0.14	110	82	18

* bei Messung 3% Restthiiran, ** 6% Restthiiran

Die Induktionsperiode war sehr viel kürzer als bei 56 (Abb.35) und 59 (Abb.17). Die Thiiran - Abnahme begann sofort nach der Vereinigung mit der Katalysatorlösung und ging nach ca. 1 min in die pseudoerste Ordnung über (Abb.43). Abweichend von den k_2 -Geraden der Thiolat - Anionen schnitt die

Piperidin – Gerade die Abszisse nahe dem Ursprung ("Blindverbrauch" 0.7 mM Piperidin).

$$k_{1\psi} = 7.16 \cdot 10^{-2} [\text{M Piperidin}] - 5.3 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

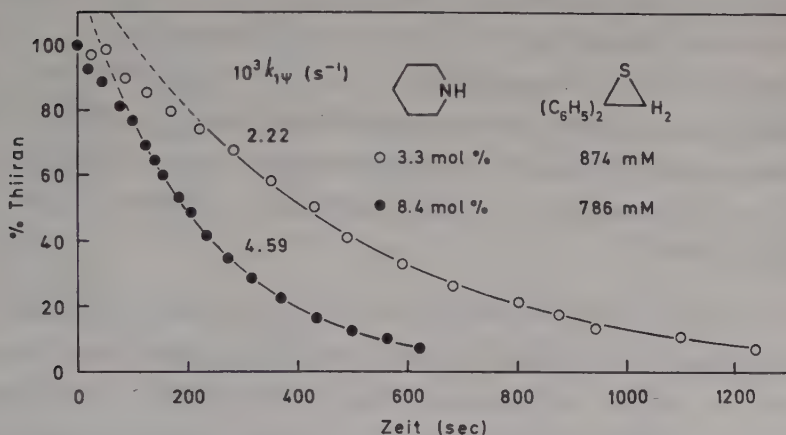


Abb.43. Zwei Umsatzkurven für Piperidin – Katalyse in $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ unter Argon bei 34°C

Der von Piperidin erzeugte Katalysator entschwefelte 15mal langsamer als Thiophenolat. Dieses Verhältnis betrug 830 für cis – Diphenylthiiran und 2.8 für Triphenylthiiran. 58 reagiert jedoch mit allen Katalysatoren wesentlich schneller als 59, was auf geringere sterische Hinderung schließen läßt.

9 Untersuchungen mit trans - 2,3 - Diphenylthiiran (55)

55 erwies sich bei der Darstellung und der Thermolyse als ähnlich labil wie das isomere 58. Diese Verwandtschaft erstreckte sich auch auf die katalytische Desulfurierung, die in beiden Fällen fast identisch ablief. Präparative Produktbestimmung im Gramm - Maßstab erbrachte nach Entschwefelung mit 5 mol% NaSC_6H_5 17% des Thiiranschwefels als S_8 , 64% trans - Stilben und 25% Polymere. Letztere besaßen einen mittleren Schwefelgehalt von 2.35 pro Diphenylethan - Einheit. Nahezu 60% des Thiiranschwefels wurden so gebunden. Das Gel - Chromatogramm zeigte eine breite Molekülmasse - Verteilung mit dem Maximum bei 10 000.

Mit NaSC_6H_5 und Piperidin führte man $k_{1\psi}$ - Messungen der quasi - stationären Phase in ^1H - NMR - Versuchen durch (Tab.31). Mittels Standardanalyse war nur die Oligomerfraktion integrierbar; die trans - Stilben - Protonen waren von Aromatensignalen überlagert. 1 - 2 mol% Thiophenolat erbrachten $28.4 \pm 2.9\%$ Oligomere, 15 - 30 mol% Piperidin dagegen nur $14.0 \pm 1.4\%$. Weitere Signale wurden nicht gefunden. Man darf davon ausgehen, daß der Rest zu 100% als trans - Stilben anfiel, das meist nach etwa 70% Umsatz zu kristallisieren begann.

k_2 - Bestimmung	Blindverbrauch
$10^3 \cdot k_{1\psi} = 1.62 \cdot 10^{-1} [\text{M NaSC}_6\text{H}_5] - 0.307 \text{ s}^{-1}$	1.9 mM
$10^3 \cdot k_{1\psi} = 1.47 \cdot 10^{-2} [\text{M Piperidin}] - 0.006 \text{ s}^{-1}$	- -

Bei Piperidin fand ich keinen "Blindverbrauch". Thiophenolat reagierte 11mal schneller als Piperidin (bei 58 15mal). Die Reaktion mit Thiophenolat war von allen Diphenylthiiranen am langsamsten, mit Piperidin aber am schnellsten.

Tab.31. Entschwefelung von trans-2,3-Diphenylthiiran (55) in $[D_6]DMSO$ unter Argon bei $34^\circ C$ mit Natriumthiophenolat oder Piperidin

NaSC ₆ H ₅ mM (mol%)	55 M	$10^3 \cdot k_{1\psi}$ s^{-1}	$t_{1/2}$ s	$10 \cdot k_2$ $M^{-1}s^{-1}$	Polymer %
7.84 (1.0)	0.785	0.96 ± 0.01	720	1.23	35
10.97 (1.5)	0.736	1.44 ± 0.03	482	1.31	28
11.93 (1.7)	0.703	1.67 ± 0.02	415	1.40	21
13.44 (2.0)	0.673	1.85 ± 0.04	375	1.38	29

Piperidin mM (mol%)	55 M	$10^3 \cdot k_{1\psi}$ s^{-1}	t_I s	$10^2 \cdot k_2$ $M^{-1}s^{-1}$	Polymer %
124 (15.2)	0.819	1.78 ± 0.03	310	1.43	16
159 (20.2)	0.785	2.33 ± 0.07	300	1.47	13
191 (25.3)	0.754	2.91 ± 0.09	360	1.53	11
220 (30.3)	0.725	3.14 ± 0.08	380	1.43	16

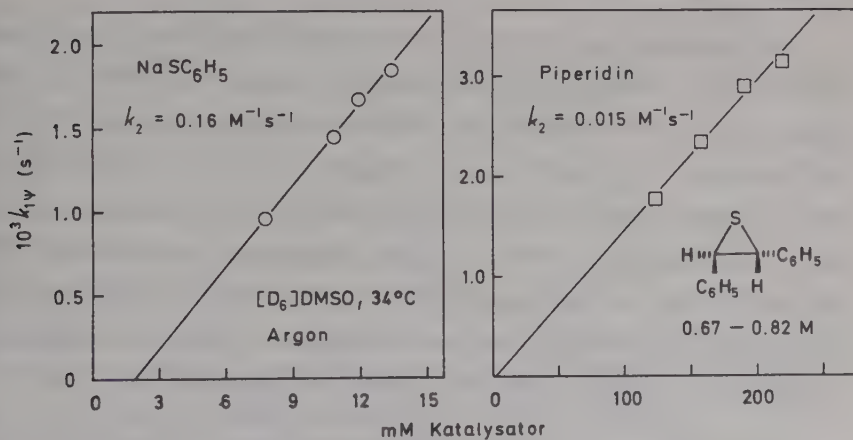


Abb.44. Auftragung $k_{1\psi}$ gegen mM Thiophenolat und mM Piperidin

10 Styrolepisulfid (54)

Wie verhält sich das Monophenylthiiran bei thermischer und katalytischer Entschwefelung? Hierbei ergaben sich Probleme bei der Analysenmethode. Die maßgeblichen Protonen von 54 und Styrol besitzen im ^1H -NMR-Spektrum kompliziertere ABM-Systeme. In Vorversuchen analysierte ich bei katalytischer Entschwefelung nur etwa 25% Styrol. Dessen Signale wurden überlagert von breiten Resonanzen eines Polymergemisches (75%); es gelang nicht, ein freiliegendes Signal für störungsfreie Integration zu finden. Qualitativ kann man jedoch sagen, daß eine Umsetzung mit 2 mol% NaSC_6H_5 in $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ nach 10 min beendet war. Damit liegt 54 etwa im Geschwindigkeitsbereich der Diphenylthiirane und wird katalytisch sehr schnell umgesetzt.

11 Tetraphenylthiiran (60)

60 besitzt keine Dreiringprotonen; eine ^1H -NMR-Analyse schied aus. Zudem sind 60 und in noch stärkerem Maße das Produkt Tetraphenylethylen in DMSO wenig löslich.

Die Abspaltung von S_8 setzte nach STAUDINGER¹⁾ erst in der Schmelze bei 175°C ein. Vorversuche und präparative Ansätze in DMSO und DMF zeigten hingegen die Wirksamkeit der nucleophilen Katalyse schon bei 25°C . Bei der Umsetzung von 60 mit 40 mol% LiSC_6H_5 erhielt man nach 16h bei 25°C 82% Tetraphenylethylen und 42% S_8 in Substanz; Schwefeltitration ergab 55 – 65%. Entschwefelung in DMF bei gleichen Bedingungen erbrachte 83% Olefin und 60 – 63% S_8 . Bei der Reaktion mit 69 mol% Piperidin in DMSO war nach 20h bei 25°C noch keine Desulfurierung eingetreten. Nach 2h Erwärmen auf 90°C isolierte man jedoch 79% Olefin und 48 – 51% Schwefel.

Zur Verfolgung des Geschwindigkeitsablaufs prüfte ich die UV-spektroskopische Konzentrations-Bestimmung. Voraussetzung war, daß die Lichtab-

sorption des Tetraphenylethylens in DMSO/CH₂Cl₂ (1 : 4) bei 355 nm ungestört war. In künstlichen Gemischen störten 60, Trifluoressigsäure als Stoppreagens, DMSO, NaSC₆H₅ oder S₈ in viel größeren als den benötigten Mengen nicht. Die spontane Thermolyse bei 34°C erwies sich bei 60 als besonders langsam (k_1 in DMSO $8.1 \cdot 10^{-9} \text{ s}^{-1}$, $t_{1/2} = 990 \text{ d}$). Die Bildung von Tetraphenylethylen bei Thiophenolat-Katalyse war nach etwa 20 min schon beendet. Problematisch war, daß für UV-Messungen in der Küvette nur sehr kleine Substanzmengen verwendet werden können. Dies erwies sich für Thiophenolat als verhängnisvoll. Die winzige Menge war inaktiv. Ich führte die Reaktion daher im Schlenk-Kolben bei höherer Konzentration durch und entnahm in kurzen Zeitabständen 1 ml-Proben, deren Umsetzung mit Trifluoressigsäure gestoppt wurde. Nach 5-facher Verdünnung war die UV-Messung dann möglich.

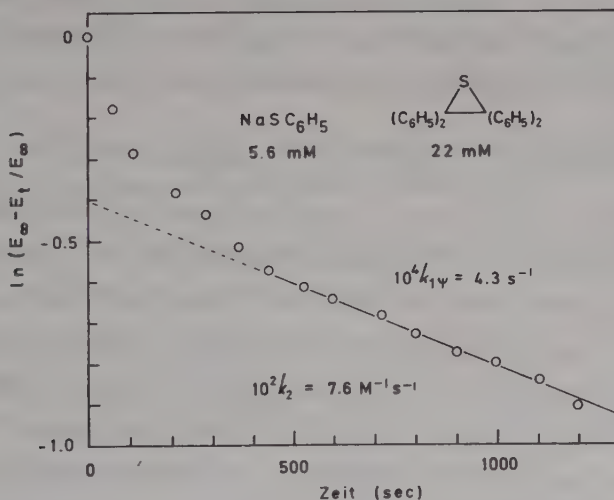


Abb.45. Nucleophile Entschwefelung von 60 (22.04 mM) in [D₆]DMSO unter Argon bei 34°C mit Natriumthiophenolat (5.64 mM)

Als Beispiel sei die Umsetzung von 60 mit 25 mol% NaSC₆H₅ beschrieben.

Abb.45 zeigt die logarithmische Auftragung der Extinktionswerte des Olefins gegen die Zeit. Ich wertete nach folgender Formel aus (E_{∞} wurde nach 15 Halbwertszeiten bestimmt):

$$\ln \frac{E_{\infty} \text{ gemessen} - E_t}{E_{\infty} \text{ gemessen}} = -k \cdot t$$

Die Reaktion folgt zunächst nicht der pseudoersten Ordnung; offenbar wird die Quasistationarität erst spät erreicht. Wie bei Triphenylthiiran folgte auf die schnelle Anfangsreaktion ("Sofortverbrauch") nach ca. 7 min ein Abschnitt, der sich nach pseudoerster Ordnung auswerten läßt. Im Versuch der Abb.45 betrug $k_{1\psi} 4.3 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, was $k_2 7.6 \cdot 10^{-2} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ entspricht. Ein weiteres Experiment mit 10.1 mol% Natriumthiophenolat ergab $k_{1\psi} = 1.4 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, $k_2 = 6.1 \cdot 10^{-2} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Diese k_2 -Bestimmung ist sicher nicht so ausgereift wie die NMR-Methode, zeigt aber, daß 60 schneller als Triphenylthiiran, jedoch langsamer als trans-Diphenylthiiran entschweifelt wird.

12 Nucleophile Katalyse: Konkurrenz von S- und C-Angriff

Phenylierte Thiirane lassen sich nach den gefundenen Ergebnissen in zwei Gruppen einteilen: Tri- und Tetraphenylthiiran reagieren mit katalytischen Mengen Nucleophil ausschließlich thiophil unter Bildung von Olefin und S_8 . Bei Phenyl- und Diphenylthiiranen greift das Nucleophil zusätzlich auch am Thiiran-C-Atom an und führt über wiederholte $\text{S}_{\text{N}}2$ -Ringöffnungen zu Polymeren. Letztere Reaktion ist ein allgemein bekannter Reaktionsweg bei 3-gliedrigen Heterocyclen. Daß diese Reaktion bei den höher phenylierten Thiiranen hinter der Desulfurierung ganz zurücktritt, dürfte zwei sterische Gründe haben: Die anspruchsvollen Phenylringe verhindern den Angriff auf den Ringkohlenstoff; zudem begünstigt die Konjugation der olefinischen Doppelbindung mit den Phenylresten die Desulfurierung. Das machte sich schon beim Übergang von Styrol-

episulfid zu Diphenylthiiranen bemerkbar.

Der Mechanismus der nucleophil - katalysierten Desulfurierung scheint bei allen Thiiranen einheitlich zu sein. Eine konzertierte cheletrope Eliminierung trägt der beobachteten Retention Rechnung. Unterschiede treten im Schicksal des abgespaltenen Schwefels auf. Bei hochsubstituierten Thiiranen bauen die Katalysatoren Gleichgewichte anionischer Polysulfide mit Schwefel auf, die weitgehend auf der Seite des S_8 liegen. Bei niedrigrsubstituierten Phenylthiiranen ist dieser Weg grundsätzlich ebenso möglich (58, 55). Daneben wird Schwefel auch von C - ringgeöffneten Thiolat - Anionen übernommen und in Polymere eingebaut. Einen besonderen Fall bietet cis - Stilbensulfid: Der Thiiran - Schwefel wird vollständig zum Aufbau der Trithiepane, die einen Spezialfall der Oligomerbildung darstellen, verbraucht; S_8 wird nicht mehr freigesetzt.

Der Mechanismus der Thermolyse führte bei keinem untersuchten Thiiran zu Oligomeren. Eine nucleophile Katalyse kann dort ausgeschlossen werden.

Abschließend ist ein Überblick über die experimentellen k_2 - Werte der Thiirane mit verschiedenen Katalysatoren lohnend (Tab.32).

Tab.32. k_2 - Werte für die katalytische Desulfurierung einiger Phenylthiirane in $[D_6]$ DMSO bei $34^\circ C$ unter Argon

Thiiran	$10^2 \cdot k_2$ in $(M^{-1}s^{-1})$			
	$NaSC_6H_5$	Na_2S_4	Piperidin	Na_2S
cis - 2,3 - Diphenyl -	305	437	0.37	- -
trans - 2,3 - Diphenyl -	16.2	- -	1.47	- -
2,2 - Diphenyl -	107	156.5	7.16	- -
Triphenyl -	1.33	3.30	0.49	2.66
Tetraphenyl -	6.9	- -	- -	- -

Für die Reaktion von Phenylthiiran mit Thiophenolat dürfte k_2 nach Vorversuchen etwa im Bereich derjenigen des 2,2 - Diphenylthiirans liegen. Cis - Stilbensulfid erwies sich in der Reaktionsgeschwindigkeit als Ausnahme; mißt man doch hier, was bei den anderen Thiirane als "Sofortverbrauch" in Erscheinung tritt. Im spontanen Eigenzerfall ist es wesentlich langsamer als die beiden anderen Diphenylthiirane. Beim Übergang zu Triphenylthiiran nahm k_2 bei allen Katalysatoren (Ausnahme Piperidin) deutlich ab, während Tetraphenylthiiran mit Thiophenolat wieder etwas schneller reagierte. Für letzteres Thiiran stehen jedoch keine Vergleichswerte zur Verfügung; für weiterreichende Interpretationen scheint Vorsicht geboten.

EXPERIMENTELLER TEIL

13 Allgemeines und Ausgangsmaterialien

Folgende Spektrometer wurden benutzt:

^1H - NMR: A 60, EM 360, XL 100 (Varian); WP 80 CW, WH 90, Aspect 400 (Bruker); ^{13}C - NMR: WP 80 FT (Bruker).

IR: Modell 125 (Gittergerät, Perkin - Elmer), Fourier - Spektrometer Typ IFS 45 (Bruker).

UV: Lambda 3 (Perkin - Elmer).

MS: MS 902 (AEJ, Manchester).

NMR - Spektren wurden, soweit nicht anders erwähnt, in $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ mit Tetramethylsilan als internem Standard aufgenommen. Kopplungskonstanten werden in Hz, chemische Verschiebungen in ppm ausgedrückt. Wenn nicht anders angegeben, wurde nach erster Ordnung ausgewertet.

Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

Präparative Dickschichtchromatographie (PDC) erfolgte auf 20 x 20 cm Kieselgel - beschichteten Platten (Kieselgel 60 PF, Merck), Säulenchromatographie (SC) an Kieselgel 60 - 200 (Merck, Woelm). Dünnschicht - Chromatographie (DC) wurde auf DC - Alufolie (Kieselgel 60 F₂₅₄; Merck) vorgenommen. Gel-permeations - Chromatographie (GPC) wurde an einem Hochdruckgerät ALC - GPC (Waters) mit RJ - Detektor (R401, Waters) oder UV - Detektor (440, Waters) durchgeführt. Als stationäre Phase wurde μ - Styragel (Polystyrol mit Hohlräumen definierter Größe, Säulenkombination 10⁵Å, 10⁴Å, 10³Å) verwendet. Elutionsmittel war CH_2Cl_2 oder CHCl_3 (vor Verwendung im Ultraschallbad entgast).

Deuterierte Lösungsmittel ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$, CDCl_3) wurden nach

der "freeze and thaw" - Technik von Sauerstoff befreit und unter Argon gesetzt. Zum Trocknen verwendete man Molekularsieb $4\text{\AA}$, das unter Argon aufbewahrt und regeneriert wurde.

Kinetische Messungen wurden hauptsächlich im 5 mm NMR - Rohr (Wilmad) durchgeführt. Die NMR - Rohre wurden mit Caro'scher Säure gereinigt und nach mehrmaligem Waschen mit dest. Wasser und Aceton mehrere Stunden bei 120°C getrocknet.

Probenvorbereitung für ^1H - NMR - Analyse mit internem Standard (Methode A)

Zur Bestimmung der Thiiran - Konzentration wurde vor der Zugabe des deuterierten Lösungsmittels im 5 ml Meßkölbchen dem Thiiran auf 0.1 mg genau ein Standard mit freiliegendem Singulett zugewogen (meist 1,3,5 - Trimethoxybenzol, seltener Mesitylen oder Tetramethylcyclobutandion). Nach dem Durchmischen füllte man unter Argon jeweils 500 μl Lösung in ein NMR - Rohr ab. Man erhielt jeweils 9 Proben aus einer Einwaage. Durch mehrfache Integration des Thiiran - und eines Standardsignals ermittelte man das Flächenverhältnis. Bei der Einwaage von Thiiran und Standard wurde die jeweilige Anzahl der Protonen derart berücksichtigt, daß das gemessene Flächenverhältnis $H_{\text{Thiiran}} : H_{\text{Standard}} \approx 1$ war (V_A , Abweichung $\pm 5\%$). Nach Zugabe einer definierten Menge gelösten Katalysators bestimmte man zu bekannten Zeiten V_t . Division durch V_A und Multiplikation mit 100 ergab % Thiiran.

^1H - NMR Spektren der Standards

Trimethoxybenzol: $\delta = \underline{3.67}$ (s, 9H, 3 OCH_3), $\underline{6.07}$ (s, 3H, Ar - H). (CDCl_3):
 $\delta = \underline{3.73}$ (s, 3 OCH_3), $\underline{6.08}$ (s, Ar - H).

Mesitylen: $\delta = \underline{2.18}$ (s, 9H, 3 CH_3), $\underline{6.73}$ (s, 3H, Ar - H).

Tetramethylcyclobutadien: $\delta = \underline{1.23}$ (s, 12H, 4 CH_3).

Zum Abmessen von Flüssigkeitsvolumina im μl -Bereich verwendete man Konstriktionspipetten (Scherf). Es handelt sich um Vollpipetten mit Meniskus, die ein genau definiertes Volumen besitzen (z.B. $145 \mu\text{l}$, Fehler $\pm 1\%$). So wurden in den Versuchen im NMR-Rohr Volumina Katalysatorlösung zugesetzt.

Natriumthiophenolat erwies sich schon bei der Darstellung als sehr luftempfindlich. Vor jeder Versuchsreihe wurde der Gehalt an "aktivem Thiolat" durch Doppeltitration bestimmt. $100 - 200 \text{ mg}$ ($0.75 - 1.5 \text{ mmol}$) NaSC_6H_5 wurden auf 0.1 mg genau abgewogen und in 30 ml EtOH gelöst. Man gab $30 \text{ ml } 0.2\text{M}$ Phosphat-Puffer mit $\text{pH} = 7$ und $20.0 \text{ ml } 0.1\text{N}$ Jod-Lösung zu. Der Jodüberschuß wurde nach Verdünnen mit 400 ml Wasser mit 0.1N Thiosulfat gegen Stärke zurücktitriert. Frisch hergestelltes Natriumthiophenolat besaß nach dieser Methode einen Gehalt von maximal 97.0% ; Der titrierte Gehalt an Thiophenolat nahm auch beim Aufbewahren unter Argon langsam ab (1% pro Monat).

Alle Konzentrationsangaben von NaSC_6H_5 beziehen sich auf titriertes "aktives Thiophenolat".

Ausgangsmaterialien

Na_2S_4 , Na_2S^{92} ;

Styrolepisulfid (54)²³;

cis-2,3-Stilbenoxid, cis-2,3-Stilbensulfid (56)¹³⁶;

trans-2,3-Stilbenoxid, trans-2,3-Stilbensulfid (55)¹³⁶;

2,2-Diphenylthiiran (58)⁸², Triphenylthiiran (59)¹³⁷, Tetraphenylthiiran(60)¹;

Phenyldiazomethan und 4-Chlorphenyldiazomethan ¹³⁸;

4-Nitrophenyldiazomethan ¹³⁹;

Diphenyldiazomethan ¹⁴⁰;

Thiobenzophenon ¹⁴¹, 4,4'-Dichlorthiobenzophenon ¹⁴²;

Sublimierter Schwefel S₈ (Merck) für präparative Versuche;

Hochreiner Schwefel S₈ (99.999%, Aldrich) für katalytische und ¹H-NMR-Versuche.

Trans-Stilbensulfid (55) wurde wie das cis-Isomere dargestellt, aber anders gereinigt. Die Rohausb. nach Lit.¹³⁶⁾ betrug 70%. Umkristallisation aus warmen oder siedenden Alkoholen (MeOH, EtOH) führte zu Produkten mit schlechtem Schmp. und falscher Analyse, da S-Abspaltung erfolgte. Zu reinem 55 gelangte man, wenn nach Abziehen des Lösungsmittels das blaßgelbe Öl (ca. 5 g) in 50 ml Methanol aufgenommen, mit einem reinen Kristall 55 angeimpft und bei 0°C aufbewahrt wurde. Man erhielt farblose Quader, die nach Trocknen Schmp. von 54.5 – 55°C (Lit. 54.5 – 55.5 °C) besaßen. Reinausb. 30% (Lit.¹³⁶⁾ 90%). Unterstrichene NMR-Signale wurden bei der Standardanalyse integriert.

¹H-NMR: δ = 4.33 (s, 2H, Ring-H), 7.23 – 7.55 (m, 2 C₆H₅); (CDCl₃): δ = 3.92 (s, 2H, Ring-H), 7.28 (s, 2 C₆H₅).

(Bp 270a) 3.965 mg Subst.; 11.499 mg CO₂, 2.030 mg H₂O;
 8.673 mg Subst.; 8.13 ml 0.005 M Ba(ClO₄)₂.

C₁₄H₁₂S Ber. C 79.21 H 5.69 S 15.10

(212.3) Gef. C 79.15 H 5.73 S 15.03

Ebenso war **2,2-Diphenylthiiran (58)** gegen erhöhte Temp. empfindlich. Nach Lit.⁸²⁾ erhielt man 64% unsauberes Produkt mit Schmp. 38 – 41°C; ein gelber Rückstand schmolz nicht. Erst mehrmaliges schonendes Umkristallisieren aus Pentan (25 ml/g 58) bei Temperaturen <20°C ergab ein analysenreines Präparat mit scharfem Schmp. 43.5 – 44.0°C; (Lit. 39 – 42°C; vermutlich teilweise entschwefeltes Produkt). Die Reinausbeute betrug 34%. Die Schmelze war ohne Rückstand glasklar.

^1H -NMR: δ = 3.21 (s, 2H, Thiiran-H), 7.29 (d, 2 C_6H_5); (CDCl_3): δ = 3.08 (s, 2H, Thiiran-H), 7.26 (d, Arom.-H).

(Bp 239) 4.564 mg Subst.; 13.254 mg CO_2 , 2.380 mg H_2O ;
8.010 mg Subst.; 7.55 ml 0.005 M $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$.

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{S}$	Ber.	C	79.21	H	5.69	S	15.10
(212.3)	Gef.	C	79.25	H	5.84	S	15.11

Problemlos analysen- und DC-rein erhielt man **cis-2,3-Diphenylthiiran (56)**, **2,2,3-Triphenylthiiran (59)** und **Tetraphenylthiiran (60)**. Die Reinausbeute betrug für 56 56% (Schmp. $76-77^\circ\text{C}$), 59 53% ($90-90.5^\circ\text{C}$) und 60 75% ($177-178^\circ\text{C}$, gelb).

Alle Thiirane zeigten bei der DC (Laufmittel Cyclohexan/ CH_2Cl_2 = 3:1) nur einen Fleck nach der Entwicklung.

^1H -NMR von 56: δ = 4.51 (s, 2H, Ring-H), 7.13 (s, 2 C_6H_5); (CDCl_3): δ = 4.33 (s, 2H, Ring-H), 7.08 (s, 2 C_6H_5).

(Prö 40) 4.378 mg Subst.; 12.702 mg CO_2 , 2.200 mg H_2O ;
7.111 mg Subst.; 6.69 ml 0.005 M $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$.

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{S}$	Ber.	C	79.21	H	5.69	S	15.10
(212.3)	Gef.	C	79.18	H	5.62	S	15.08

^1H -NMR von 59: δ = 4.90 (s, 1 Ring-H), 7.1-7.5 (s+m, 3 C_6H_5); (CDCl_3): 4.63 (s, 1H), 7.1-7.5 (s+m, 3 C_6H_5); ($[\text{D}_6]$ -Aceton): 4.78 (s, 1H), 6.8-7.5 (s+m, 3 C_6H_5).

(Prö 39) 3.497 mg Subst.; 10.680 mg CO_2 , 1.780 mg H_2O ;
7.504 mg Subst.; 5.19 ml 0.005 M $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$.

$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{S}$	Ber.	C	83.30	H	5.59	S	11.11
(288.4)	Gef.	C	83.34	H	5.70	S	11.09

^1H -NMR von 60: δ = 7.0 – 7.3 (breites s, 4 C_6H_5).

(Prö 55) 2.961 mg Subst., 9.326 mg CO_2 , 1.520 mg H_2O ;

9.210 mg Subst., 5.05 ml 0.005 M $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$.

$\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{S}$ Ber. C 85.68 H 5.52 S 8.80

(364.5) Gef. C 85.95 H 5.74 S 8.79

Natriumthiophenolat (Natriumbenzylthiolat)

4.10 g (180 mmol) Na – Stücke (frisch geschnitten) löste man in 100 ml absolutem Ethanol (unter Argon von Phthalsäurediethylester abdestilliert) unter Erwärmen. Zur farblosen, abgekühlten Lösung tropfte man unter Rühren 21.0 g (191 mmol) frisch dest. Thiophenol (unter Argon). Man dampfte auf 30 ml ein und fällte mit 100 ml absol. Cyclohexan (Argon) ein farblores, feinkristallines Pulver aus, das unter Argon abfrittiert und mehrmals mit absol. Ether gewaschen wurde. Ausbeute: 18.2 g $\approx$ 77 %, Schmp. $>250^\circ\text{C}$.

Das farblose, nach Thiophenol riechende, schwach hygroskopische Salz läßt sich leicht elektrostatisch auf. Aufbewahrung erfolgt am besten im Schlenk – Kolben unter Argon und Lichtausschluß, da sich NaSC_6H_5 im Licht langsam braun färbt; an der Luft nimmt der Gehalt an aktivem Thiophenolat deutlich ab (Oxidation zu Disulfiden ¹⁴³) und höher oxidierten Schwefelverbindungen).

14 Darstellung neuer Thiirane

cis – 2 – p – Fluorphenyl – 3 – phenylthiiran (57)

p – Fluor – α – phenylzimtsäure wurde in einer PERKIN – Reaktion dargestellt. 29.8 g (0.24 mol) 4 – Fluorbenzaldehyd und 33.0 g (0.24 mol) Phenyl-essigsäure wurden mit 24 ml Triethylamin und 48 ml frisch dest. Acetanhydrid 6h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen goß man die Mischung auf 600 ml kaltes Wasser. Nach Absaugen wurde aus 500 ml 75 – proz. Ethanol umkristal-

lisiert: farblose Flocken mit Schmp. 179 – 182°C, Ausb. 57%.

Decarboxylierung ergab cis- β -Fluorphenylstyrol¹⁴⁴). 32.2 g (0.136 mol) Zimtsäure und 3.5 g Cu-Chromit-Katalysator wurden in 250 ml Chinolin auf 205 – 215°C (Innentemp.) erhitzt. Nach 2h war heftige CO₂-Entwicklung beendet. Man goß auf 1500 ml 2N HCl und filtrierte. Extraktion mit 3 x 200 ml Ether, Trocknen (Na₂SO₄) und Abrotieren führten zu einem braungelben Öl. Destillation bei 100 – 105°C/0.001Torr ergab 19.5 g (72%) p-Fluor-cis-Stilben.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 6.45 (breites s, 2 Olefin-H), 6.68 – 7.15 (m, FC₆H₄), 7.10 (s, C₆H₅).

19.5 g (98.5 mmol) 4-Fluor-Stilben wurden in 50 ml CHCl₃ gelöst. 20.0 g (116 mmol) m-Chlorperbenzoesäure in 200 ml CHCl₃ wurden unter Rühren bei Raumtemp. langsam zugetropft. DC-Überprüfung zeigte nach 66h kein Fluorstilben mehr. Aufarbeitung mit 2N Na₂CO₃ ergab 20.1 g (95%) farbloses Oxiran als Öl, das aus EtOH nicht kristallisierte.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4.25 (breites s, 2 Oxiran-H), 6.58 – 7.08 (m, FC₆H₄), 7.0 (s, C₆H₅).

Analog der Beschreibung bei KETCHAM und SHAH¹³⁶) wurde zum Thiiran umgesetzt. 4.4 g (57.8 mmol) Thioharnstoff löste man in 26.6 ml H₂O und 1.47 ml konz. Schwefelsäure. Man gab 10.0 g (46.8 mmol) Epoxid, gelöst in 10 ml Ether, zu und rührte 2d bei 25°C. Dabei fiel das Isothiuroniumsalz in zähen, farblosen Klumpen aus. Zugabe von 20 ml Ether und 20 ml H₂O führte zur Auflösung der Klumpen. Zum feinen Niederschlag tropfte man langsam 2N Na₂CO₃ zu, bis pH 10 – 11 erreicht war. Nach 30 min Rühren extrahierte man mit Ether (7.12 g blaßgelbes Öl). Reinigung mittels SC (Laufmittel Cyclohexan/CH₂Cl₂ 5:1) erbrachte 5.31 g (49 %) farbloses Thiiran 57 als Öl, das bei

0°C kristallisierte. Schmp. 10 – 12°C.

^1H -NMR (CDCl_3): δ = 4.18 (breites s, 2 Thiiran-H), 6.50 – 7.33 (m, FC_6H_4), 6.96 (s, C_6H_5).

(Bp 258)	3.238 mg Subst.; 8.708 mg CO_2 , 1.420 mg H_2O ;
$\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{FS}$	Ber. C 73.02 H 4.81
(230.3)	Gef. C 73.39 H 4.91

Eine S – Analyse war wegen des F – Gehaltes nicht möglich.

2 – (4 – Methoxyphenyl) – 3,3 – diphenylthiiran (61) nach Methode B

4 – Methoxyphenyldiazomethan

Das instabile 4 – Methoxyphenyldiazomethan wurde nicht nach CLOSS und MOSS ¹³⁸) aus dem gleichfalls instabilen Hydrazon hergestellt, sondern in einer BAMFORD – STEVENS – Reaktion aus dem stabilen Tosylhydrazon (Ausb. 93%, Schmp. 110 – 112°C) gewonnen. 3.5 g (65.0 mmol) Natriummethanolat (frisch hergestellt) wurden in 350 ml Pyridin gelöst. In Portionen gab man 20.1 g (66.1 mmol) 4 – Methoxybenzaldehyd – tosylhydrazon zu und erwärmte 30 min auf 75 – 80°C. Unter Rotfärbung der Lösung fiel ein farbloser Niederschlag aus (Na – sulfinat). Nach Abkühlen goß man auf Eiswasser und schüttelte mit 3 x 150 ml Pentan aus. Man kühlte die Pentanphase auf – 78°C und dekantierte von ausgefallenem Azin ab. Nach Trocknen (MgSO_4) und Abrotieren blieben 15.2 g tiefrotes Öl zurück, das noch Azin enthielt. Die Ausb. an Diazoalkan ließ sich aus dem Verbrauch von Thiobenzophenon bei der Folgereaktion zurückrechnen. Ausbeute 5.93 g (61%).

Der roten Lösung des 4 – Methoxyphenyldiazomethans in 100 ml tropfte man 10.0 g (50.4 mmol) Thiobenzophenon (über SiO_2 – Säule mit CH_2Cl_2 /Petrolether 1:9 gereinigt) in 150 ml Ether zu; N_2 – Entwicklung und Entfärbung des

tiefblauen Thions an der Eintropfstelle. Gegen Ende der Reaktion blieb die Lösung blaßgrün. Aus dem Verbrauch an Thiobenzophenon-Lösung (113 ml) wurde der Gehalt des Diazoalkans zu (38.0 mmol) bestimmt. Nach Abrotieren erhielt man 61 in farblosen Kristallen (82%), die man mehrmals aus Ethanol umkristallisierte: 10.4 g (65%) farblose, lange Nadeln mit Schmp. 111.5 - 112°C.

$^1\text{H-NMR}$: δ = 4.84 (s, 2 - H), 3.33 (s, OCH_3), 6.53 - 7.48 (m, 14 arom. H).

(Zo 1) 4.332 mg Subst.; 12.564 mg CO_2 , 2.190 mg H_2O ;
8.317 mg Subst.; 5.24 ml 0.005 M $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$.

$\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{OS}$ Ber. C 79.21 H 5.69 S 10.07

(318.4) Gef. C 79.15 H 5.66 S 10.10

2,2,3 - Tri - (4 - methoxyphenyl)thiiran (65)

4 - Methoxyphenyldiazomethan und 16.2 g (62.7 mmol) 4,4' - Dimethoxythiobenzophenon ergaben bei obiger Arbeitsweise 88% rohes 65. Aus Ethanol kamen 19.0 g (80%) farblose Nadeln mit Schmp. 109 - 111°C. Bei mehrtäg. Aufbewahren an Luft Braunfärbung.

$^1\text{H-NMR}$: δ = 3.65 (s, 2 OCH_3), 3.69 (s, OCH_3), 4.50 (s, 3 - H), 6.53 - 7.28 (m, 12 arom. H).

(Hu 6) 4.458 mg Subst.; 11.898 mg CO_2 , 2.300 mg H_2O ;
8.208 mg Subst.; 4.46 ml 0.005 M $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$.

$\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{O}_3\text{S}$ Ber. C 73.00 H 5.85 S 8.47

(378.4) Gef. C 72.84 H 5.77 S 8.71

2 - (4 - Cyanphenyl) - 3,3 - diphenylthiiran (63)

4 - Cyanphenyldiazomethan. Zu 25.1 g (240.5 mmol) Diethylamin in 200 ml DMF gab man in Portionen 24.0 g (80.1 mmol) 4 - Cyanbenzaldehyd - tosylhydrazon (94% aus 4 - Cyanbenzaldehyd, Schmp. 154 - 156°C) und rührte 1h bei 35°C. Die orange Lösung schüttelte man mit 500 ml CH₂Cl₂ und 2 - mal mit gesätt. Natriumchloridlösung und Wasser aus. Nach Trocknen (MgSO₄) und Abziehen des organischen Solvens blieben 1.68 g (15%) blaßoranges Öl zurück.

Bei der Reaktion von 1.68 g (11.7 mmol) 4 - Cyanphenyldiazomethan und 2.32 g (11.7 mmol) Thiobenzophenon, wie oben vorgenommen, verschwand die blaue Farbe langsamer als bei donor - substituierten Phenyldiazomethanen. Das ölige Rohprodukt wurde über eine Kieselgelsäule chromatographiert (CH₂Cl₂ Cyclohexan 1:3). Auf eine blaßblaue Zone mit Thiobenzophenon folgte das Thiiran (roh 61%). Aus Ethanol kamen 2.27 g farblose Quader mit Schmp. 94 - 96°C (56%).

¹H - NMR: δ = 5.05 (s, 2 - H), 7.08, 6.95 - 7.55 (d + m, 14 arom.H)

(Zo 4) 3.802 mg Subst.; 11.206 mg CO₂, 1.630 mg H₂O;
 5.045 mg Subst.; 0.20 ml N₂ bei 26°C /726 Torr;
 8.895 mg Subst.; 5.57 ml 0.005 M Ba(ClO₄)₂.

C ₂₁ H ₁₅ SN	Ber.	C	80.48	H	4.82	N	4.47	S	10.23
(313.4)	Gef.	C	80.43	H	4.80	N	4.32	S	10.22

2 - (4 - Nitrophenyl) - 3,3 - diphenylthiiran (64)

4.20 g (25.7 mmol) orangerotes 4 - Nitrophenyldiazomethan (60 % aus dem Tosylhydrazon mit Diethylamin in DMF oder nach Lit.¹³⁹⁾) in 50 ml Ether wurden tropfenweise mit 5.10 g (25.7 mmol) Thiobenzophenon in 50 ml Ether

versetzt. Die blaue Farbe verschwand nur langsam; N₂-Blasen waren nicht erkennbar. Nach 48h isolierte man 71% rohes Thiiran. Mehrmaliges Umkristallisieren aus Ethanol ergab 4.35 g (51%) gelbe Spieße mit Schmp. 106 – 108°C.

¹H-NMR : δ = 5.13 (s, 2 - H), 7.93, 7.27 – 7.38 (d + m, 14 arom. - H).

(Zo 5) 4.160 mg Subst.; 10.943 mg CO₂, 1.660 mg H₂O;
 4.939 mg Subst.; 0.190 ml N₂ bei 26°C / 734 Torr;
 9.050 mg Subst.; 5.50 ml 0.005 M Ba(ClO₄)₂.

C ₂₀ H ₁₅ NO ₂ S	Ber.	C	72.06	H	4.53	N	4.20	S	9.62
(333.4)	Gef.	C	71.79	H	4.46	N	4.24	S	9.74

2 - (4 - Chlorphenyl) - 3,3 - diphenylthiiran (62)

10.1 g (65.7 mmol) tiefrotes 4 - Chlorphenyldiazomethan¹³⁸⁾ titrierte man mit 13.0 g (65.7 mmol) etherischer Thiobenzophenonlösung. Man arbeitete wie oben auf und überschichtete das gelbe Öl mit Ethanol: 14.4 g (68%) farblosses Pulver, Schmp. 98 – 103°C. Mehrmalige Umkristallisation aus Ethanol lieferte 7.6 g (36%) farbloses Pulver mit Schmp. 107 – 108°C.

¹H-NMR: δ = 4.95 (s, 1 Ring - H), 6.93 – 7.50 (m + s, 14H, Aromaten - H).

(Bp 231) 3.982 mg Subst.; 10.864 mg CO₂, 1.680 mg H₂O;
 8.367 mg Subst.; 5.18 ml 0.005 M Ba(ClO₄)₂.

C ₂₀ H ₁₅ ClS	Ber.	C	74.40	H	4.68	S	9.93
(322.9)	Gef.	C	74.46	H	4.72	S	9.93

2,2,3 - Tri - (4 - chlorphenyl) thiiran (66)

Zu 6.0 g (39.2 mol) 4 - Chlorphenyldiazomethan¹³⁸⁾ in 100 ml absol. Ether wurden 10.5 g (39.3 mmol) 4,4' - Dichlorthiobenzophenon¹⁴²⁾ in 150 ml Ether getropft. Nach Abrotieren hinterblieben 15.7 g blaßorangen Schaums.

Beim Versuch der Kristallisation aus heißem Methanol zersetzte sich das Produkt teilweise unter Blaufärbung (Thiobenzophenon) und S_8 -Bildung. Durch SC ließ sich (66) nicht von Tri-*p*-chlorphenylethylen trennen. Analysenreines Thiiran (71%, Schaum) erhielt man durch PDC aus Hexan/ CH_2Cl_2 10:1; 66 (R_F 0.62) war vom fluoreszierenden Olefin (R_F 0.71) separierbar. 66 kristallisierte auch bei $-28^\circ C$ nicht. Es wurde sofort nach Reinigung analysiert und für Entschwefelungsversuche eingesetzt.

1H -NMR: δ = 4.91 (s, 3-H), 7.10, 6.98 (2m, 12 arom.H).

(Prö 49) 3.873 mg Subst.; 8.717 mg CO_2 , 1.210 mg H_2O ;

$C_{20}H_{13}Cl_3S$ Ber. C 61.30 H 3.34

(391.9) Gef. C 61.42 H 3.50

S - Bestimmung war wegen des Cl - Gehalts nicht möglich.

Die Darstellung von *cis/trans*-2,3-Dinaphthylthiiran (keine Umsetzung der Oxirane mit Thioharnstoff) und 2,2,3-Tri(*p*-Nitrophenyl)thiiran (4,4'-Dinitrothiobenzophenon nicht darstellbar) scheiterten.

15 Präparative Entschwefelungen und Produktanalyse

15:1 Schwefel - Titration

Schwefel wurde nach SCHMIDT und TALSKY ⁸⁷⁾ durch Bindung an Natriumsulfit bestimmt. Die Lösung der Entschwefelungsprodukte in $CDCl_3$ oder $[D_6]DMSO$, die ca. 15-25 mg S enthielt, wurde mit 5 ml Chloroform verdünnt. Neben 50 ml 4-proz. wäßr. Natriumsulfit setzte man 50 ml Methanol als Homogenisator zu. Man rührte 5 min bei $25^\circ C$ und gab 15 ml 35-proz. Formalin zu. Nach Verdünnen mit Wasser auf 500 ml wurden 3 ml Eisessig zugegeben. Mit frischer 0.1N Iod-Lösung (10 ml-Bürette mit 0.02 ml Eichung) titrierte man gebildetes Thiosulfat gegen Stärke bis zum Umschlag nach

blauviolett (1 ml 0.1N Iod $\equiv$ 3.2 mg S). Bei präparativen Versuchen mit S-Bestimmung schüttelte man Piperidin mit 2N HCl und Thiole mit 2N Na_2CO_3 vor der Umsetzung mit Natriumsulfit aus, da sie in größeren Mengen den Farbumschlag störten. Mit dieser Methode kann nach den Autoren anionischer und elementarer Schwefel erfaßt werden. Eigene Kontrollversuche mit S_8 ergaben eine Schwankungsbreite um $\pm 2.0 \%$.

15.2 Entschwefelung von Thiiranen mit Nucleophilen

Bei jeder präparativen Produktbestimmung mußte zunächst DMSO abgetrennt und meist S_8 vom gebildeten Olefin mit PDC separiert werden.

Triarylthiirane und Tetraphenylthiiran (nach NMR und DC-Kriterien) lieferten ausschließlich zwei Produkte: das entsprechende Olefin und S_8 . Für Triphenylthiiran (59) stellte sich die folgende Aufarbeitung als beste heraus, die analog auf die anderen Thiirane dieser Gruppe angewandt wurde (Tab.33).

Triphenylthiirans (59) und 10 mol% Natriumthiophenolat (Methode C)

400 mg (1.39 mmol) 59 wurden in 5ml DMSO (unter Ar bei 56 – 58°C/0.01 Torr destilliert) mit 10 mol% 90-proz. NaSC_6H_5 (20.4 mg) versetzt. Aus der sogleich rotbraunen Lösung fiel nach 3h bei 25°C S_8 aus. Nach Zugabe von 5 ml CH_2Cl_2 wurde die Lösung hellgelb. Man gab 5 ml CS_2 zum Lösen von S_8 zu und trug auf eine kurze Kieselgelsäule (10 cm, $\varnothing$ 2.5 cm) auf. Man eluierte 4-mal mit 25 ml CH_2Cl_2 /Cyclohexan (1:3). Unter diesen Bedingungen verblieb DMSO am Kieselgel. Nach Abrotieren nahm man in CH_2Cl_2 / CS_2 auf und trennte S_8 und Triphenylethylen durch PCD mit CH_2Cl_2 /Cyclohexan (1:2); (R_F -Werte S_8 0.9, Olefin 0.5 – 0.6). Weitere Produkte wurden nicht gefunden. Nach Elution des Olefins mit CH_2Cl_2 und des S_8 mit CS_2 , Trocknen über Na_2SO_4 und Abrotieren zog man Lösungsmittelreste im Ölpumpenvakuum (0.01 Torr) ab. Man wog 41.5 mg (94%) kristallinen Schwe-

fel aus, Schmp. 111 – 113°C und isolierte 247.2 mg (97%) zähes öliges Triphenylethylen, das nach Zusatz von 5 ml Ethanol und Animpfen 233.2 mg (91%) analysenreines Alken mit Schmp. 70 – 71°C ergab (Lit.:⁸⁶⁾ 72°C).

¹H-NMR: δ = 7.08 (s, C₆H₅), 7.30 (s, 2 C₆H₅); CDCl₃: 6.91 (s, 2-H), 7.03 – 7.26 (s + m, 3 C₆H₅).

(Prö 45)	2.500 mg Subst.; 8.603 mg CO ₂ , 1.360 mg H ₂ O;
C ₂₀ H ₁₆	Ber. C 93.71 H 6.29
(256.3)	Gef. C 93.91 H 6.09

Die Schwefeltitration lieferte direkt aus der DMSO-Lösung Werte von 81 – 92% S₈. Wurde S₈ erst nach Ausschütteln des DMSO bestimmt, fand man maximal 86% S₈.

Triphenylthiiran 59 und 33 mol% Piperidin in DMSO

1.0 g (3.47 mmol) 59, gelöst in 5 ml DMSO, wurden mit 99.0 mg (1.16 mmol, 33 mol%) frisch dest. Piperidin vereinigt. Die Lösung wurde gelb, dann grünblau, nach 30 min schließlich dunkelrotbraun. Nach 20h bei 25°C verdünnte man mit 25 ml CH₂Cl₂ und schüttelte das DMSO 2-mal mit gesättigter Kochsalzlösung und Wasser aus. Zur Entfernung von Piperidinresten wusch man mit 2N HCl und Wasser. Nach Trocknen und Abotieren nahm man das gelbe Öl in CDCl₃ auf. Standardanalyse gegen 1,1,1,2-Tetrachlorethan ergab 91% Triphenylethylen. Aus CDCl₃ fiel S₈ kristallin aus (52 mg, 47%, Schmp. 112 – 114°C). Destillation von Roholefin im Kugelrohr bei 190 – 195°C/0.02 Torr lieferte 732 mg (82%), das nach Animpfen durchkristallisierte; aus Ethanol kamen nach Animpfen 78% farblose Nadeln, Schmp. 70 – 71°C.

Durch Bestimmung des Schwefels in der Reaktionslösung analysierte man 78% S₈, einen Wert, der eventuell wegen Piperidinresten etwas niedrig ausfiel.

Da das Ausschütteln des DMSO offenbar zu unnötigen Verlusten führte, analysierte man andere Triarylolefine nach Methode C. S₈ wurde mit CHCl₃ vom Kieselgel eluiert und titriert.

Tab.33. Präparative Entschwefelung von 4-substituierten Triarylthiiranen in DMSO nach Methode C mit 10 mol% NaSC₆H₅

Substituent(en)	Formel - Nr.	Ausbeute Olefin %	Schmp. °C	Aussehen	S ₈ (titr.) %
CH ₃ O	<u>65</u>	92	85 - 86	farbl. Nadeln	93
Cl	<u>62</u>	75	77 - 78	farbl. Pulver	90
CN	<u>63</u>	90	118 - 119	farbl. Nadeln	95
NO ₂	<u>64</u>	67	155 - 156	gelbe. Nadeln	88
3 CH ₃ O	<u>65</u>	92	102 - 103	farbl. Pulver	92
3 Cl	<u>66</u>	90	87 - 88	farbl. Pulver	74

Die ¹H-NMR-Spektren in [D₆]DMSO und CDCl₃ waren wenig aufschlußreich, da die Olefin-H stets unter den Aromaten-H lagen.

1-p-Methoxyphenyl-2,2-diphenylethylen

¹H-NMR: δ = 3.63 (s, OCH₃), 6.55 - 6.90 (m), 7.2 (s), 7.10 - 7.40 (m), zus. 15H. CDCl₃: δ (s, OCH₃), 6.55 - 7.30 (m), 7.20 (s), zus. 15H.

(Bp 301b) 4.387 mg Subst.; 14.158 mg CO₂, 2.470 mg H₂O.

C₂₁H₁₈O Ber. C 88.08 H 6.34

(286.4) Gef. C 88.07 H 6.30

1 - p - Chlorphenyl - 2,2 - diphenylethylen

^1H -NMR: (CDCl_3): δ = 6.83, 6.90, 6.98 (3s), 7.08 - 7.3 (m, zus. 5H), 7.20 (s, 2 C_6H_5).

(Bp 301f) 3.872 mg Subst.; 11.726 mg CO_2 , 1.860 mg H_2O .

$\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{Cl}$ Ber. C 82.61 H 5.20

(290.8) Gef. C 82.65 H 5.38

1 - p - Cyanphenyl - 2,2 - diphenylethylen

^1H -NMR (CDCl_3): δ = 6.90 - 7.38 (m, C_6H_4 + Olefin H), 7.29 (s, 10H, 2 C_6H_5).

(Bp 301a) 3.949 mg Subst.; 12.976 mg CO_2 , 1.950 mg H_2O ;

5.713 mg Subst.; 0.253 ml N_2 bei $23^\circ\text{C}/726$ Torr.

$\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{N}$ Ber. C 89.65 H 5.37 N 4.98

(281.3) Gef. C 89.67 H 5.53 N 4.88

1 - p - Nitrophenyl - 2,2 - diphenylethylen

^1H -NMR (CDCl_3): δ = 6.33 - 7.33 (m, 3H), 7.83, 7.95 (2s, 2 o - C_4H_6 - H), 7.28 (s, 2 C_6H_5).

(Bp 301d) 4.281 mg Subst.; 12.473 mg CO_2 , 1.890 mg H_2O ;

4.010 mg Subst.; 0.165 ml N_2 bei $26^\circ\text{C}/723$ Torr.

$\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{NO}_2$ Ber. C 79.71 H 5.02 N 4.65

(301.3) Gef. C 79.51 H 4.94 N 4.47

Tri - p - methoxyphenylethylen

^1H -NMR: δ = 3.65, 3.71, 3.75 (3s, 3 OCH_3), 6.58 - 7.18 (m, 12 Aromat. - H + 1 Olefin - H); (CDCl_3): 3.68, 3.75, 3.78 (3s, 3 OCH_3), 6.55 - 7.23

(m, 13 H).

(Bp 301c)	3.690 mg Subst.; 10.780 mg CO ₂ , 2.100 mg H ₂ O.
C ₂₃ H ₂₂ O ₃	Ber. C 79.75 H 6.40
(346.4)	Gef. C 79.73 H 6.37

Tri - p - chlorphenylethylen

¹H - NMR (CDCl₃): δ = 6.81 - 7.38 (m, 13H, 1 Olefin - H + 3 C₆H₄).

(Bp 301e)	3.500 mg Subst.; 8.614 mg CO ₂ , 1.090 mg H ₂ O.
C ₂₀ H ₁₃ Cl ₃	Ber. C 66.76 H 3.64
(359.8)	Gef. C 67.16 H 3.48

Tetraphenylthiiran (60)

Das Lösen von 600 mg (1.65 mmol) Tetraphenylthiiran (60) erforderte 25 ml DMSO bei 35°C. Unter Rühren gab man 48.3 mg 90 - proz. NaSC₆H₅ (0.33 mmol) zu. Die Lösung färbte sich über grün langsam grünbraun. Nach 16h war die Lösung dunkelbraun und mit farblosen Kristallen durchsetzt. Man verdünnte mit 50 ml CH₂Cl₂ und entfernte DMSO nach Methode C. PDC mit CS₂ erbrachte nach Elution einer schnellaufenden Zone mit CHCl₃ 52% S₈ (R_F 0.90) mit Schmp. 111 - 113°C. Aus einer intensiv im UV fluoreszierenden Zone (R_F 0.55 - 0.60) erhielt man 502 mg (92%) Tetraphenylethylen in farblosen Blättchen mit Schmp. 222 - 224°C (Lit.¹⁴⁵; 223 - 224°C). In weiteren Versuchen wurde Schwefel direkt aus der Lösung bestimmt; man fand maximal 72%.

Die Entschwefelung von 60 mit 70 mol% Piperidin war nach 20h bei 25°C noch nicht abgeschlossen, war aber nach 2h bei 90°C vollständig (tiefbraune Lösung). Nach Aufarbeitung wie oben isolierte man 79% Olefin und titrierte 50% S₈.

Reaktion in DMF mit 20 mol% Thiophenolat ergab 86% Olefin und 65% isolierten S₈.

2,2 - Diphenylthiiran (58)

800 mg (3.77 mmol) 58 und 26.8 mg 93 - proz. NaSC₆H₅ (0.189 mmol) reagierten bei 25°C in rotbrauner Lösung (5ml) 10 min unter Ar. Nach Aufarbeitung und PDC mit Cyclohexan / CH₂Cl₂ (3:1) erhielt man aus 3 Zonen:

a) 49.4 mg (41%) S₈ (R_F 0.90);

b) 510 mg (75%) blaßgelbes Öl (R_F 0.65), das bei 130°C/0.02 Torr 420 mg (62%) 1,1 Diphenylethylen, n_D²⁰ = 1.6122 ergab (EGA - Katalog, n_D²⁰ = 1.608, Sdp. 270 - 275°C);

c) 90 mg zähes Öl (R_F 0.1 - 0.25), das in 2 ml CHCl₃ aufgenommen und in 50 ml Methanol eingetropfte wurde. Man erhielt 80 mg farbloses Pulver, das sich wie ein Gemisch von Polymeren verhielt, wie Spektren und Analyse zeigten. Schmelzbereich: Ab 115°C Sintern, von 120 - 160°C deutliches Schrumpfen unter Gelbfärbung.

¹H - NMR: δ = 4.39 (breiter Berg, -S_x-CH₂-), 7.20 (breites s, Aromaten-H), 1:5 - Verhältnis von SCH₂ und Ar-H. (CDCl₃): 2.45, 3.25, 4.43 (sehr breite m, -S_x-CH₂-), 7.05 (breites s, 4 o - arom.H), 7.20 (breites s, 6 m,p - arom.H).

¹³C - NMR (CDCl₃): δ = 49.9 (t, C - 6), 63.8 (s, C - 5), 127.4 (d, C - 4), 127.8 (d, C - 3), 129.3 (d, C - 2), 141.8 (s, C - 1).

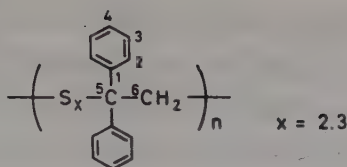
(Pro 50) 4.013 mg Subst.; 9.700 mg CO₂, 1.720 mg H₂O;

3.840 mg Subst.; 6.95 ml 0.005 M Ba(ClO₄)₂.

C₁₄H₁₂S_x Gef. C 65.96 H 4.80 S 29.01

für x = 2.3 Ber. C 66.21 H 4.76 S 29.03

GPC erlaubte eine Abschätzung der Molekülmassen der Polymeren. Ver-



gleich mit einem Eichchromatogramm ergab für die Hauptanteile 30 000 - 20 000. Auch kleinere Oligomere von 20 000 - 500 und 1,1-Diphenylethylen waren im Gemisch vorhanden.

Bei den kinetischen Versuchen zur Entschwefelung mit 58 (s.Kap.14.3) wurden nach Ablauf der Reaktion 1,1-Diphenylethylen (δ 5.45) und Polymeres (δ 4.39) durch Standardanalyse gegen Mesitylen bestimmt. Aus mehreren Versuchen wurde der Mittelwert der Ausbeuten mit Standardfehler des Mittelwerts bestimmt (Tab.34).

Tab.34. ^1H - NMR - Analyse von 1,1-Diphenylethylen und Polymer aus Proben kinetischer Versuche in $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ mit Standardabweichung

Katalysator	Konzentration mol%	Versuche	Olefin %	Polymere %
NaSC_6H_5	0.5 - 2.0	10	84.0 ± 0.6	15.8 ± 0.6
Na_2S_4	0.4 - 1.1	9	82.7 ± 0.5	17.3 ± 0.5
Piperidin	3.3 - 10.4	4	83.0 ± 0.4	14.8 ± 1.1

Trans - 2,3 - Diphenylthiiran (55)

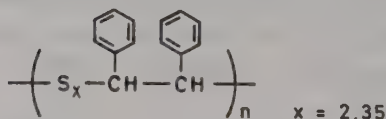
800 mg (3.77 mmol) 55 wurden mit 5 mol% (0.189 mmol, 27.7 mg 90-proz.) Thiophenolat 2h bei 25°C in 5 ml DMSO gerührt. Aus der dunkel-

braunen Lösung kristallisierte nach 1h farbloses trans-Stilben. Man verdünnte mit 25 ml CH_2Cl_2 und arbeitete nach Methode C auf. PDC (Cyclohexan CH_2Cl_2 2:1) ergab a) 17% des S-Gehalts von 55 als S_8 (R_F 0.95), bei Titration vor PDC 22%; b) 64% trans-Stilben, Schmp. 122 – 123°C (R_F 0.7), c) 200 mg Polymerpulver.

Das Polymere wurde in 2 ml CHCl_3 aufgenommen und durch Eintropfen in 100 ml MeOH gereinigt: 180 mg farblose Flocken, die ab 130°C sintern, bei 135 – 165°C schrumpfen und zäh fließen; ab 175°C blaßgelbe Schmelze.

^1H -NMR: δ = 3.73 (breit, $-\text{S}_x-\text{CH}-\text{CH}-\text{S}_x-$), 6.70 – 7.20 (2 breite Berge, Verhältnis 2:3, arom.H). (CDCl_3): 3.50 und 4.10 (intensives und schwaches m, aliphat.H), 6.70 (breites s, o-aromatische H), 7.10 (breites s, m/p-aromatische H) im Verhältnis 2:3. Verhältnis aliphat./aromat.H jeweils 1:5.

^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 58.7, 59.1 (2d, aliphat. C – H), 127.8, 128.0, 129.2, 129.4 (4d, arom. C – H), 138.6 (s, quartäres C).



(Prö 51) 4.340 mg Subst.; 10.416 mg CO_2 , 1.810 mg H_2O ;
2.463 mg Subst.; 4.42 ml 0.005 M $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$.

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{S}_x$	Gef.	C 65.50	H 4.67	S 28.77
für $x = 2.35$	Ber.	C 65.78	H 4.73	S 29.48

GPC ergab einen einzigen, aber breiten symmetrischen Peak (MG 10 000 – 30 000), dessen Maximum bei 10 000 ($n \approx 40$) lag. Grob geschätzt

erreichte n Werte zwischen 4 und 120.

Die Olefin - H des trans - Stilbens lagen in $[D_6]DMSO$ unter den Aromatenprotonen, so daß eine Standardanalyse nicht möglich war. Es wurde nur das Oligomere (δ 3.73) bestimmt. Mit $NaSC_6H_5$ (1.0 - 2.0 mol%, 4 Versuche) als Katalysator fand man $28.4 \pm 2.9\%$, mit Piperidin (15 - 30 mol%, 4 Versuche) $14.0 \pm 1.4\%$ der ursprünglichen Thiiranprotonen in Polymeren wieder.

400 mg (1.88 mmol) 55 wurden in 5 ml DMSO gelöst. Bei Zugabe von 55 mg (0.65 mmol, 35 mol%) Piperidin färbte sich die Lösung hellbraun, die Farbe vertiefte sich bei längerem Stehen. Nach 3h wurde aufgearbeitet; man isolierte 244 mg (72%) trans - Stilben und 40 mg Polymere. Schwefeltitration nach Entfernen von Piperidin erbrachte 25% S.

Styrolsulfid (54)

1.01 mg (7.42 mmol) 54 ließ man in 5 ml DMSO mit 14.7 mg 95 - proz. $NaSC_6H_5$ (0.106 mmol) reagieren. Die Farbe der Lösung wechselte in 10 min von blaßgrün, grün über gelb nach goldgelb. Nach 3h wurde mit Methode C aufgearbeitet. Man erhielt zähes, blaßgelbes Harz, das laut 1H - NMR - Spektrum Styrol und Polymeres im Verhältnis 1:3 enthielt. Durch mehrmaliges Aufnehmen in $CHCl_3$ und Eintropfen in Methanol wurde eine Reinigung des Polymeren erreicht; 272 mg blaßgelbes Pulver, das ab $60^\circ C$ sintert, bei $67^\circ C$ glasig wird und bei $73 - 85^\circ C$ fließt.

Styrolsulfid und Styrol besitzen im 1H - NMR - Spektrum ein ABM - Spinsystem; bei (54) sind 9 und bei Styrol 12 der theoretisch 14 Linien erkennbar.

1H - NMR(54): δ = 2.81 (m, AB - Teil, 2H), 4.0 (t, M - Teil, 1H), 7.2 (breites s, 5 arom.H);

Styrol: δ = 5.10 - 5.83 (8 Linien, AB - Teil, 2H), 6.48 - 6.83 (4 Linien,

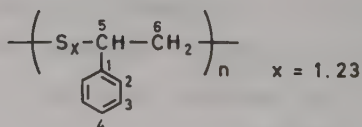
M-Teil, 1H), 7.13 – 7.43 (m, 5 arom.H);

Polymeres: δ = 2.7, 3.5, 4.45 (3 sehr breite m, 3 aliph. H), 6.8 – 7.4 (breites m, 5 arom. H). (CDCl_3): 2.55 (sehr breites d, $-\text{CH}_2-\text{S}_x-$, 2H), 3.40 (sehr breites t, $-\text{S}_x-\text{CH}$, 1H), 7.0 (breites s, 2 o-arom.H.), 7.2 (breites s, 3m, p-arom.H.).

^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 37.7 (t, C-6), 49.6, 50.2, 50.3, 50.5, 50.7, 50.8 (6d, $\text{HC}-\text{S}_x$, C-5), 127.66, 127.95, 128.07, 128.15, 128.15 (5d, C-2,3,4), 140.49, 140.77, 140.85 (3s, verschiedene C-1).

Bei der Analyse des Polymeren ergaben C, H und S zusammen nur 95.9%; im Produkt war vermutlich O und 1,1-Diphenylethylen enthalten. Für $x = 1.23$ berechnet man %C und H, die mit den gefundenen übereinstimmen, aber $\text{S}_{\text{gefunden}}$ lag 4% unter dem berechneten Wert.

(Prö 52)	4.302 mg Subst.;	10.570 mg CO_2 ;	2.130 mg H_2O ;
	3.164 mg Subst.;	4.60 ml 0.005 M $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$.	
$\text{C}_8\text{H}_8\text{S}_x$	Gef. C 67.05	H 5.54	S 23.31
für $x = 1.23$	Ber. C 66.92	H 5.61	S 27.47



Nach GPC lagen Polymere mit Molekülmassen 30 000 – 2000 vor, wobei das Maximum bei etwa 4000 auftrat ($n \approx 30$). Im Gegensatz zu Polymeren der Diphenylthiirane waren die Polymeren kürzer.

Standardanalysen und kinetische Messungen der Entschwefelung wurden nicht durchgeführt, da die Produkte und 54 im ^1H -NMR-Spektrum so viele Signale aufwiesen, daß eine analytisch vertretbare Integration nicht gelang. Ein

Probeversuch, bei dem 54 mit 2 mol% NaSC_6H_5 nach 10 min vollständig umgesetzt war, zeigte 25% der Thiiran-Protonen in Styrol, 75% in Polymeren an.

15.3 3,4,6,7 - Tetraphenyl - 1,2,5 - trithiepane aus cis - Stilbenepisulfid (56)

15.3.1 Isolierung, Trennung und Abbau

3.00 g (14.1 mmol) 56 wurden in 15 ml frisch destilliertem DMSO (Argon - gespült) gelöst. Unter Schutzgas gab man 59.6 mg 93 - proz. (0.42 mmol, 3 mol%) NaSC_6H_5 zu und rührte die blaßgelbe Lösung 2h bei 25°C. Man verdünnte mit 100 ml CH_2Cl_2 und schüttelte das DMSO mit Wasser aus. Nach Abrotieren und Trocknen verblieben 2.85 g blaßgelbes Öl, das mit PDC (Cyclohexan/ CH_2Cl_2 2:1) aufgetrennt wurde. Man erhielt 4 Zonen mit Produkten; S_8 war nicht nachweisbar.

1) 765 mg (30%) cis - Stilben als blaßgelbes Öl ($n_D^{20} = 1.6233$, EGA - Katalog $n_D^{20} = 1.6215$) mit R_F 0.7 - 0.8. Bei Kugelrohrdestillation vor PDC bei 101 - 105°C/0.01 Torr erhielt man 30% Stilben (Sdp. Lit. 140°C/14 Torr); ca. 10% des Gesamt - Stilbens kristallisierten als trans - Stilben aus. Mehrere Versuche mit PDC - Trennung bewiesen, daß trans - Stilben nicht im Reaktionsgemisch enthalten war, sondern erst bei der Destillation entstand.

2) Aus zwei nahe beieinander liegenden Zonen eluierte CH_2Cl_2 zwei diastereomere 3,4,6,7 - Tetraphenyl - 1,2,5 - trithiepane 76a (R_F 0.35) und 76b (R_F 0.45). Die überlappenden Zonen wurden einzeln noch einmal chromatographiert; dies reichte für 95% Diastereomeren - Trennung aus. Man eluierte blaßgelbe Öle, die nach Übersichten mit Ether in feinen, farblosen Rosetten kristallisierten und aus Methanol umgelöst wurden. Man isolierte 705 mg (1.55 mmol, 22% bezogen auf 2 Äquiv. 56) 76a mit Schmp. 209 - 211°C und 255 mg (0.56 mmol, 8%) 76b mit Schmp. 192 - 193°C. Beide sind in Wasser, Säure oder

Base unlöslich und werden bei Schwefeltitration vom Sulfit - ion nicht angegriffen. Die Löslichkeit in Ether ist gering, in Benzol oder CHCl_3 mäßig, in DMSO oder CH_2Cl_2 ausreichend.

3) Aus der startnahen Zone isolierte man 60 mg gelbes Öl, das im ^1H - NMR nur im Aromatenbereich einen Berg besaß. Es handelt sich vermutlich um Oligomere, die nicht näher untersucht wurden.

Freier Schwefel (S_8) trat bei den präparativen Versuchen nicht auf. In einem künstlichen Gemisch aus 60% Trithiepanen (3:1) und 35% cis - Stilben waren 2% S_8 (R_F 0.85) und 3% trans - Stilben (R_F 0.6) mit dem oben verwendeten Laufmittelgemisch bei DC und PDC noch gut nachweisbar; bei noch kleineren Zumischungen sah man S_8 im UV - Licht immer noch schwach, trans - Stilben aber war vom cis - Isomeren nur noch undeutlich abgesetzt. Auch mittels Schwefeltitration wurde, ausgehend von sehr reinem 56, kein S_8 nachgewiesen.

Umsetzung von 56 mit 20mol% Piperidin (3h bei 25°C) führte nach gleicher Aufarbeitung zu 29% cis - Stilben und 30% Trithiepanen (76a:76b - 3:1. Für größere Ansätze wurde meist mit Piperidin entschweifelt.

Die NMR - Standardanalyse gegen zugewogenes Trimethoxybenzol, die nach jedem kinetischen Versuch durchgeführt wurde, lieferte unabhängig vom eingesetzten Katalysator nahezu identische Ausbeuten an cis - Stilben, während die der Trithiepane leicht verschieden waren (Tab.35).

Eigenschaften der 3,4,6,7 - Tetraphenyl - 1,2,5 - trithiepane (76)

Die ^1H - NMR - Spektren der Trithiepane zeigten bei Normaltemp. (32°C , 34°C) in $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ breite, wenig strukturierte Signale, die erst bei 96°C bzw. 98°C scharf wurden.

Tab.35. ^1H -NMR - Ausbeuten an cis - Stilben und Trithiepanen aus 56 (0.69 - 0.86 M) Standardanalyse gegen Trimethoxybenzol

Katalysator	Konzentration mol%	Versuche	cis - Stilben %	Trithiepane %
NaSC_6H_5	0.5 - 1.8	16	33.5 ± 0.3	59.1 ± 0.6
Na_2S_4	0.5 - 1.1	7	30.7 ± 0.3	68.3 ± 0.8
Piperidin	10.0 - 24.1	5	34.0 ± 0.3	62.2 ± 0.5
$\text{NaSCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	0.4 - 1.5	4	33.3 ± 1.3	65.5 ± 1.5

Meso - Verbindung 76a

^1H -NMR 34°C : δ = 4.8 (breites t, 2 aliphat.H), 5.33, 5.46 (2 breite s, zus. 2 aliphat.H), 7.05, 7.33 (2 breite s, 4 C_6H_5); 62°C : 4.81 (breites d, 2H), 5.39 (d, 2H), 7.0 - 7.5 (m, 4 C_6H_5); 96°C : 4.79, 5.39 (AB, $J=9.9$ Hz, 3- und 7-H sowie 4- und 6-H) 7.05 - 7.45 (m, 4 C_6H_5).

^{13}C -NMR 32°C : δ = 57.0, 59.0, 63.5 (3 breite s, im Off-Resonance-Spektrum 1d und 1t, 4 aliphat. CH); 126.9, 127.3, 128.2 (3d, 3 arom. CH); 138.6, 139.9, 141.5, 142.9 (4s, 4 arom. C). 98°C : 58.4, 62.4 (2d, je 2 aliphat. CH); 126.7 127.2, 127.4, 128.1, 128.7 (5d, 5 arom. CH); 140.8 (s, 4 arom. C).

(Prö 19) 4.316 mg Subst.; 11.604 mg CO_2 , 2.080 mg H_2O ;
1.513 mg Subst.; 1.99 ml 0.005 M $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$.

$\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{S}_3$	Ber.	C 73.67	H 5.29	S 21.02
(456.5)	Gef.	C 73.37	H 5.39	S 21.08

Beide Isomere besitzen nahezu identische Massenspektren. MS 76a,76b (70eV, $140 - 150^\circ\text{C}$): m/z = 456 (1%, M^+), 422 (<1%, $\text{M}^+ - \text{S}$), 334 (17, $\text{M}^+ - \text{C}_7\text{H}_6\text{S}$), 276 (11, $\text{M}^+ - \text{C}_{14}\text{H}_{12}$), 212 (40, $\text{M}^+ - \text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{S}_2$), 180 (100, $\text{C}_{14}\text{H}_{12}^+$).

Die osmometrische Molekülmassen - Bestimmung des Diastereomerengemischs in Aceton ergab 446.

D,L - Verbindung 76b

$^1\text{H-NMR}$ 34°C : δ = 5.15 (s, 4 aliphat.H), 7.13, 7.33 (2d, zus. 4 C_6H_5); 96°C : δ = 5.07, 5.17 (AB, $J=9.2$ Hz, 3- und 7-H sowie 4- und 6-H) 7.0 - 7.43 (m, 4 C_6H_5).

$^{13}\text{C-NMR}$ 32°C : δ = 54.2 - 54.4, 55.6 - 56.0 (2 breite s, im Off-Resonance-Spektrum 1 breites t, 4 aliphat. CH); 127.0, 127.4, 128.0, 128.73 (4d, 4 aromat.CH); 139.2, 141.8 (2s, 2 aromat.C); 98°C : 55.2, 58.3 (2d, je 2 aliphat.CH), 126.9 127.1, 127.5, 128.0, 128.1, 128.6 (6d, 6 aromat.CH), 139.6, 141.4 (2s, 2 aromat.C).

(Prö 28) 3.923 mg Subst.; 10.550 mg CO_2 , 1.860 mg H_2O ;
 3.035 mg Subst.; 3.99 ml 0.005 M $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$.

$\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{S}_3$	Ber.	C	73.67	H	5.29	S	21.02
(456.5)	Gef.	C	73.39	H	5.31	S	21.07

Beide Diastereomeren absorbieren im UV (CH_2Cl_2) bis etwa 310 nm. IR - Spektren in KBr waren bis auf kleine Unterschiede im Fingerprintbereich identisch. IR (KBr): 3085, 3062, 3025, 1599, 1583, 722, für a):694, für b):697

Reduktion der Disulfidbrücke mit LiAlH_4

Man ging nach BARTON und ROBSON ¹⁴⁶⁾ vor. 250 mg (0.55 mmol) 76a wurden unter N_2 in einem 50 ml Schlenk - Kolben mit 1.35 ml 1.15 M (1.55 mmol) LiAlH_4 in absol. THF versetzt. In 2 min wurden unter Rühren 16.0 ml (0.7 mmol) Wasserstoff freigesetzt. Man gab nach 30 min 1.5 ml Essigester, danach 0.95 ml (13.2 mmol) Acetylchlorid zu. Nach 1h Rühren bei 25°C zog man alles Flüchtige ab, nahm den Rückstand in Essigester auf und wusch mit

10 - proz. wässr. Natriumcarbonat und H_2O . Aus der organischen Phase gewann man ein farbloses Öl, aus dem durch PDC mit CH_2Cl_2 (R_F 0.80) ein zähes, farbloses Öl eluiert wurde. Aus Ether/Hexan erbrachte nach einigen Tagen farblose Blättchen Bis(2 - thioacetyl - 1,2 - diphenylethyl)sulfid (81a) (175 mg, 59%) Schmp. 95 - 96°C.

^1H -NMR (CDCl_3): δ = 2.29 (s, 6H, 2 CH_3), 4.10, 5.06 (AB, $J_{1,2}$ = 7.75 Hz, 4 aliphat.H), 6.76 - 7.23 (m, 4 C_6H_5).

MS (20eV, 180°C): m/z = 542 (1%, M^+), 377 (67, $\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{OS}_2^+$), 287 (1, $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{OS}_2^+$), 255 (44, $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{OS}^+$), 213 (56, $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{S}^+$), 180 (88, $\text{C}_{14}\text{H}_{12}^+$), 165 (100, $\text{C}_9\text{H}_9\text{OS}^+$), 123 (50, $\text{C}_7\text{H}_7\text{S}^+$), 43 (38, $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^+$).

(Prö 34) 4.023 mg Subst.; 10.465 mg CO_2 , 2.090 mg H_2O ;

6.479 mg Subst.; 7.15 ml 0.005 M $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$.

$\text{C}_{32}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{S}_3$ Ber. C 70.84 H 5.57 S 17.69

(542.9) Gef. C 70.99 H 5.81 S 17.69

Analog ergaben 125 mg (0.27 mmol) 76b mit 0.4 ml 1.7 M (0.7 mmol) LiAlH_4 in THF in 1 min 7.5 ml (0.3 mmol) H_2 . PDC erbrachte aus einer Zone mit R_F 0.80 98 mg (67%) farbloses Wachs mit Schmp. 118 - 123°C. Am Start blieb klebriges, farbloses Material haften. Das Produkt 81b wurde aus Ether/Hexan kristallisiert: 72 mg (49%) feine farblose Blättchen mit Schmp. 124 - 125°C (löslich in CDCl_3 , Ether).

^1H -NMR (CDCl_3): δ = 2.25 (s, 2 CH_3), 3.78, 4.87 (AB, $J_{1,2}$ = 9.0 Hz, 4 aliphat. H), 6.83 - 7.21 (m, 4 C_6H_5).

MS (20eV, 180°C): m/z = 542 (1%, M^+), 377 (67, $\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{OS}_2^+$), 287 (1, $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{OS}_2^+$), 255 (44, $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{OS}^+$), 213 (56, $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{S}^+$), 180 (88, $\text{C}_{14}\text{H}_{12}^+$), 165 (100, $\text{C}_9\text{H}_9\text{OS}^+$), 123 (50, $\text{C}_7\text{H}_7\text{S}^+$), 43 (38, $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^+$).

(Prö 34)	4.023 mg Subst.; 10.465 mg CO ₂ , 2.090 mg H ₂ O;
	6.479 mg Subst.; 7.15 ml 0.005 M Ba(ClO ₄) ₂ .
C ₃₂ H ₃₀ O ₂ S ₃	Ber. C 70.84 H 5.57 S 17.69
(542.9)	Gef. C 70.99 H 5.81 S 17.69

15.3.2 Präparative und NMR - Kontrollversuche zur Trithiepanbildung

a. 500 mg (2.78 mmol) cis - Stilben und 100 mg (0.4 mmol) S₈ (Schwefelblüte) wurden in 3 ml [D₆]DMSO gerührt, wobei sich S₈ nur zum Teil löste. Bei Zugabe von 31 mg (0.28 mmol) LiSC₆H₅ wurde die Suspension schnell dunkelbraun. Nach 48h Rühren bei 25°C unter Argon zeigte das ¹H - NMR - Spektrum nur cis - Stilben. Man erwärmte 6h auf 90°C, was zur teilweisen cis/trans - Isomerisierung führte, entfernte DMSO durch Ausschütteln und isolierte nach PDC 72% S₈, 19% trans - Stilben und 62% cis - Stilben.

b. 365 mg (1 mmol) Tetraphenylthiiran (60) lösten sich etwa zur Hälfte in 4 ml [D₆]DMSO. Man gab 180 mg (1.0 mmol) cis - Stilben und 30 mg (0.26 mmol) LiSC₆H₅ zu. Die Suspension war nach 48h Rühren bei 25°C unter Argon dunkelbraun. Im ¹H - NMR - Spektrum identifizierte man cis - Stilben und kleine Signale von 60 oder Tetraphenylethylen im Aromatenbereich. Nach 6 - stdg. Erwärmen auf 90°C (15% Isomerisierung zu trans - Stilben) wurde ein feiner, farbloser Niederschlag abgesaugt und mehrmals mit Ether gewaschen: 289 mg (87%) Tetraphenylethylen mit Schmp. 221 - 223°C (Lit.¹⁴⁵) 223 - 224°C). Die Mutterlauge reinigte man durch Ausschütteln; Destillation bei 120°C/0.001 Torr ergab 69% cis - Stilben. Bei beiden Versuchen fand man keine Hinweise auf Trithiepane.

c. 50.1 mg (110 μmol) Trithiepan 76a und 8.34 mg (49 μmol) Trimethoxybenzol wurden in 500 μl [D₆]DMSO gelöst. Man gab 24.0 mg 91 - proz. (166 μmol) NaSC₆H₅ zu und ließ 8h bei 34°C stehen. Integration von

100.3% Trithiepan belegte die Stabilität von 76a gegen Thiophenolat. Man gab 11.3 mg S₈ (353 μmol S) zu und beließ die rotbraune Lösung 4 d im Dunklen bei 34°C; man integrierte 97% 76a und fand keine neuen ¹H - NMR - Signale.

d. 12.31 mg Schwefelblüte (48 μmol S₈, 384 μmol S) und 4.51 mg 91 - proz. (32 μmol, 3.35 mol%) NaSC₆H₅ wurden 2h bei Raumtemp. in 1 ml [D₆]DMSO gerührt. 202.6 mg (0.955 mmol) 56 und 35.11 mg (0.209 mmol) Trimethoxybenzol wurden in 1 ml [D₆]DMSO vorgelegt. Nach Zugabe der rotbraunen Schwefel - Suspension wurde die Lösung nach 5 min heller, nach 30 min nahezu farblos. Standardanalyse nach 2h ergab 22% cis - Stilben. Im Trithiepanbereich (δ 4.0 - 5.5) fand man 40% der aliphatischen Thiiranprotonen wieder, im Bereich von δ 2.0 - 6.0 insgesamt 81% dieser Protonen.

e. Analog wurden 18.01 mg Schwefelblüte (563 μmol S, 59.4 mol%) und 2.71 mg 91 - proz. (18.7 μmol, 2.0 mol%) NaSC₆H₅ mit 201.1 mg (952 μmol) 56 und 35.6 mg (212 μmol) Trimethoxybenzol, gelöst in 1 ml [D₆]DMSO, versetzt. Nach 45 min war die Lösung blaßbraun, nach 1h goldgelb. Man integrierte nach 3h 10% cis - Stilben. 17% der insgesamt 51% erfaßbaren aliphatischen H lagen im Trithiepan - Bereich. Bei Aufarbeitung nach 2d fielen 50 mg feines, pulveriges Polymeres an; ab 133°C Sintern, ab 165°C gelblich glasige Schmelze. Die Reinigung erfolgte durch Lösen in Chloroform und Einrühren in Methanol.

(Prö 54b) 4.014 mg Subst.; 10.004 mg CO₂, 1.820 mg H₂O;
 2.726 mg Subst.; 4.45 ml 0.005 M Ba(ClO₄)₂.

C ₁₄ H ₁₂ S _x	Gef.	C 68.01	H 5.07	S 26.17
für x = 2.05	Ber.	C 68.37	H 4.91	S 26.72

f. 56 wurde mehrmals im äquimolaren Maßstab mit Natriumthiophenolat umgesetzt und mit Methyljodid im Überschuß behandelt, um Zwischenprodukte

nachzuweisen. 100.1 mg (471 μmol) 56 und 17.34 mg (103 μmol) Trimethoxybenzol wurden in 500 μl [D_6]DMSO gelöst. Man wog 75.1 mg 88-proz. (499 μmol) reines NaSC_6H_5 zu und schüttelte die sofort goldgelbe Lösung mehrmals um. Nach 5 min (56 völlig verbraucht) gab man 120.6 mg (850 μmol) CH_3I zu. Mittels Standardanalyse wurden mehrere Produkte bestimmt. Man fand 41% cis-Stilben und 40% der Thiiran-H im Trithiepan-Bereich (δ 3.6 – 5.5). 78% des eingesetzten Thiophenolats lagen als Thioanisol (δ 2.44) vor. In diesem Bereich traten keine Signale von $\text{C}_6\text{H}_5-\text{S}_x-\text{CH}_3$ auf. Bei δ 1.80 – 1.93 fand man einige kleine CH_3 -Singulets (9% des eingesetzten CH_3I), die vielleicht endständigen $-\text{SCH}_3$ von Oligomeren zugeordnet werden könnten. Zusammen wurden 97% der eingesetzten Methylgruppen wiedergefunden (einschließlich des mitintegrierten CH_3I -Überschusses).

g. Bei analoger Umsetzung von 56 mit Überschuß Thiophenolat (125 mol%) fand man 44% cis-Stilben. 60% der Thiiran-H wurden als Oligomere (δ 2.5 – 6.0) nachgewiesen, wovon 33% im Trithiepan-Bereich (δ 3.6 – 5.5) lagen. Standard war hier Mesitylen, was eine Integration im Oligomeren-Bereich erleichterte.

h. Bei umgekehrter Zugabeweise wurden 82.6 mg 91-proz. (569 μmol reines) NaSC_6H_5 in 1 ml [D_6]DMSO vorgelegt. Dazu tropfte man eine Lösung von 200.2 mg (944 μmol) 56 und 36.5 mg (108 μmol) Trimethoxybenzol. Man rührte 5 min und setzte 158.9 mg (1.120 mmol) CH_3I zu. Die ^1H -NMR-Analyse zeigte 41% cis-Stilben, 34% der Thiiran-H im Trithiepan-Bereich, 81% Thioanisol (bezogen auf eingesetztes Thiophenolat), 100.2% CH_3 -Gruppen, davon 41% im Thioanisol, 50% CH_3I und 9% CH_3 als Termini von Polymeren.

15.3.3 Röntgenstrukturanalyse des Hauptprodukts 76a (Mesoform)

Herrn Prof.H.NÖTH, München, verdanke ich die folgenden Daten. Ein Einkristall ($0.3 \times 0.22 \times 0.34$ mm) wurde aus einem Kristallbüschel (aus Cyclohexan/Isopropanol = 1:1, Schmp. $211 - 211.5^{\circ}\text{C}$ am Kofler) herauspräpariert und in einer Glaskapillare montiert. Die Datensammlung erfolgte mit einem Syntex P3 - Diffraktometer bei Raumtemperatur ($\approx 25^{\circ}\text{C}$) mit MoK_{α} - Strahlung ($\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$) und Anwendung eines Graphitmonochromators. Ein NOVA 3 - Computer führte alle Berechnungen mit dem Programmpaket SHELXTL aus.

Elementarzelle von $\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{S}_3$, $M_r = 456.59$

$a = 10.608 (5)$, $b = 11.269 (4)$, $c = 11.487 (4) \text{ \AA}$

$\alpha = 101.13 (3)^{\circ}$, $\beta = 98.35 (4)^{\circ}$, $\gamma = 114.89 (3)^{\circ}$,

$v = 1181.9 (10) \text{ \AA}^3$.

$z = 2$, $d_r = 1.283 \text{ g cm}^{-3}$, $P1$; $\mu = 3.13 \text{ cm}^{-1}$.

Datensammlung: $w/2\theta$ - Abtastung, Reflexbreite/Untergrund: $0.7/0.7^{\circ}$;

Messung aller Reflexe hkl mit $2\theta = 2 - 50^{\circ}$ im Bereich $\pm h$, $\pm k$, $\pm l$.

Meßgeschwindigkeit: $3.0 - 29.3^{\circ}/\text{min} \leq 150 \leq 2500 \text{ counts/s}$;

Messung von zwei Kontrollreflexen nach je 48 Intensitätsmessungen. 6463 gemessene Reflexe, davon 150 Kontroll - Reflexe und ein Reflex mit zu hoher Intensität.

Strukturlösung: Skalierung der Intensitäten mit den Kontrollreflexen, Lorentz - und Polarisationskorrektur, keine Absorptionskorrektur; nach Intensitätsermittlung dienten 3866 F_o mit $F_o \geq 2\sigma(F_o)$ zur Strukturlösung mittels direkter Methoden. Die Verfeinerung (anisotrope Temperaturfaktoren für alle Nichtwasserstoffatome, isotrope Temperaturfaktoren für die H - Atome) konvergierte bei $R = 0.0373$ und $R_w = 0.0388$; Reflex/Parameter - Verhältnis = 10.2; maximale (minimale) Restelektronendichte: $0.0224 - 0.185 \text{ e/\AA}^3$.

15.3.4 Trithiepane aus cis - 2 - p - Fluorphenyl - 3 - phenylthiiran (57)

30.1 g (13.1 mmol) 57 wurden in 3 ml DMSO gelöst und mit 252 mg (2.96 mmol) Piperidin versetzt. Nach 12h wurde mit 25 ml CH₂Cl₂ verdünnt und DMSO entfernt. Man isolierte 2.06 g Produkte, die man mittels PDC (Laufmittel Cyclohexan/CH₂Cl₂ 1:1) auftrennte. Man erhielt 603 mg p-Fluor - cis - Stilben (23%, R_F 0.7 - 0.8) und nach nochmaliger PDC der beiden Trithiepan - Zonen insgesamt 1.12 g Bis - (4 - Fluorphenyl) - diphenyltrithiepan. Es lagen zwei Diastereomere von 89 vor: a. 710 mg (22%) mit Schmp. 202 - 203°C und R_F 0.3; b. 312 mg (13%) in farblosen Quadern mit Schmp. 167 - 168°C, R_F 0.4. Vom Gesamtgemisch (Schmp. 199 - 201°C) wurde eine Analyse angefertigt .

(Prö 48)	3.603 mg Subst.; 9.010 mg CO ₂ , 1.500 mg H ₂ O;
C ₂₈ H ₂₂ F ₂ S ₃	Ber. C 68.27 H 4.50
(492.5)	Gef. C 68.24 H 4.66

Eine S - Analyse wurde wegen des F - Gehaltes nicht durchgeführt.

Spektren und Analysen

Die Spektren beider Diastereomeren - Gruppen waren durch Überlagerung kompliziert. ¹H - und ¹³C - NMR - Hochtemperatur - und Massen - Spektren zeigten, daß obige Fraktion a mindestens 2 Trithiepane ohne Symmetrie - Element in vergleichbarer Menge enthält. Eine weitere Auftrennung dieser Isomeren erschien dem Aufwand nicht angemessen. Von Meso - und D,L - Formen werden die Gesamtspektren wiedergegeben. Eine Zuordnung der Signale einzelner Diastereomerer war nicht möglich.

Fraktion 89a

¹H - NMR, 100.1°C, 100 MHz. Der benzyliche Teil weist 4 AB - Systeme auf.

Im A-Teil findet man 8 Linien = 4 Dubletts bei δ = 5.220, 5.234; 5.283, 5.297; 5.334, 5.347; 5.397, 5.410; der B-Teil besteht aus 4 Linien = 4 Singulett, 4.653, 4.712, 4.765, 4.825; J_{AB} lagen alle bei 11–12 Hz. Aromatischer Teil: 6.802–7.455 (m, 23 Einzellinien). Die Zuordnung einzelner AB-Teile war nicht möglich.

In den 8 Signalen des A-Teils war keine F- oder H-Kopplung enthalten. ^1H -Homo-Entkopplung der Aromaten-H oder ^{19}F -Breitband-Entkopplung führten nicht zur Verminderung der 8 auf 4 Linien. Aufheizen auf 140°C erbrachte ebenfalls keine Veränderung.

^{19}F -NMR, 100.2°C , 94.1 MHz, Lock CFCl_3 . 6 Linien in 2 Gruppen (4 + 2): δ = 86.60, 86.66, 87.03, 87.08, 87.13, 87.16.

^{13}C -NMR. 110°C , 20.151 MHz (WP 80). δ = 57.5, 58.6 (2d), 61.2, 62.2 (2 breite s), zus. 4 aliphatic C-H; 115.5, 114.5 und 115.4, 111.4 (2dd im Off-Resonance-Spektrum, 4H in o-Stellung zu F, $^2J_{\text{C},\text{F}}$ = je 21.4 Hz), 126.9–129.6 (10d im ORS, aromatic C-H), 137.0, 137.2 (2s, 2 quartäre C mit p-Fluor), 140.7 (s, 2 quartäre C); 155.3, 167.4 und 154.9, 167.0 (2s, 2 C-F, $^1J_{\text{C},\text{F}}$ = 244 Hz).

MS 89a (20 eV, 110 – 120°C). m/z = 492 (1%, M^+), 370 (4, $\text{M}^+ - \text{SC}_7\text{H}_6$), 352 (5.4, $\text{M}^+ - \text{SC}_6\text{H}_6\text{F}$), 294 (7, $\text{M}^+ - \text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{F}$), 262 (<1, $\text{S}_2\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{F}^+$), 248 (2.5, $\text{SC}_{14}\text{H}_{10}\text{F}_2^+$), 230 (12.5, $\text{SC}_{14}\text{H}_{11}\text{F}^+$), 212 (5.4, $\text{SC}_{14}\text{H}_{12}^+$), 198 (100, $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{F}^+$), 139 (1, $\text{SC}_7\text{H}_4\text{F}^+$), 121 (1, SC_7H_5^+). 4 Peaks metastabiler Ionen: 278 ($492 \rightarrow 370$), 169 ($230 \rightarrow 198$), 158 ($370 \rightarrow 242$), 133 ($294 \rightarrow 3\text{S} \rightarrow 198$). Das 4-Fluorstilben-Radikalkation ist somit der Basispeak.

Fraktion 89b

^1H -NMR, 100.1°C , 100 MHz. Der benzyliche Teil ist in 7 Linien aufgelöst,

entsprechend 2 AB-Systemen im Verhältnis ca. 1:1; δ = 4.983, 5.079, 5.099, 5.107, 5.143, 5.220, 5.241; aromatischer Teil: 6.826 – 7.388 (m, 21 Einzellinien).

ν_A und ν_B liegen wie beim unsubstituierten D,L-Trithiepan 76b sehr eng beisammen. Entkopplungsversuche (1H , ^{19}F) waren wie bei den meso-Formen wirkungslos.

^{19}F -NMR, 100.2°C, 94.1MHz, $CFCl_3$. 10 Linien - Multiplett: δ = 92.08, 92.14, 92.18, 92.24, 92.28, 92.33, 92.37, 92.29, 92.42, 92.49.

^{13}C -NMR, 99.9°C, 25.2 MHz (XL 100). δ = 53.5, 54.3 (2s, im ORS 2d), 56.3, 57.3 (2 breite s), zus. 4 aliphatic C-H, 115.2, 114.3 und 115.1, 114.2 (2d, im ORS 2dd, 4H in o-Stellung zu C-F, $^2J_{C,F}$ = 21.4 und 22.0 Hz), 126.9 – 130.8 (10s, aromatisches C-H), 135.5, 137.3 (2s, 2 quartäre C mit p-F, verbreitert), 139.3 141.3 (2s, 2 quartäre C), 155.5, 166.9 (2 verbreiterte s, 2 C-F, $^1J_{C,F}$ = 230 Hz).

Das Massenspektrum unterschied sich kaum von dem der Fraktion a.

MS 85b (20 eV, 150°C). m/z = 492 (2.8%), 370 (4), 352 (5.5), 294 (9), 248 (3.5), 230 (12.5), 212 (7), 198 (100), 139 (1).

m^+ bei 278, 169, 158, 133.

16 Kinetische Versuche mit Triphenylthiiran

16.1 Natriumthiophenolat in $[D_6]$ DMSO

16.1.1 Versuchsdurchführung und Auswertung

Beispiel: Umsetzung von 59 mit 4.5mol% $NaSC_6H_5$

1.250 g (4.34 mmol) 59 und 81.1 mg (0.482 mmol) Trimethoxybenzol wurden im 5 ml Meßkölbchen in $[D_6]$ DMSO gelöst und nach Methode A unter

Argon in 500 μl - Portionen auf 9 NMR - Rohre verteilt. Bei allen Operationen war Erwärmen mit dem Föhn nötig, da 59 bei 25°C auskristallisierte, bei 34°C im NMR - Rohr jedoch gelöst blieb.

28.32 mg 91 - proz. NaSC_6H_5 (0.195 mmol) wog man in ein 1 ml - Meßkölbchen ein und füllte mit $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ auf. Die NMR - Probe wurde im NMR - Gerät auf 34°C gebracht. Durch mehrmalige Integration über die Signale von Thiiran (δ 4.90) und Standard (δ 3.63) wurde das Ausgangs - Flächenverhältnis c_0 bestimmt. Man dividierte das Integral F_T der Thiiranring - Protonen durch das Integral F_{ST} der Standardprotonen (hier gemessen: 0.971, berechnet: 1.000). Man erwärmte die Katalysatorlösung auf 34°C und gab mit einer 100 μl - Konstriktionspipette (Fehler $\pm 1\%$) 0.1 ml in das NMR - Rohr und mischte. Die aus den Einwägen berechnete molare Konzentration betrug nun 0.723 M 59 (0.434 mmol/0.6 ml), die des Thiophenolats 0.0325 M (19.5 μmol /0.6 ml). Der Zeitpunkt der Durchmischung der Lösungen wurde als $t = 0$ definiert.

Die Integration war erst nach 2 - 3 min möglich, da das Gerät neu optimiert werden mußte. In Minutenabständen wurden nun die Signale von Thiiran und Standard integriert. Dabei wurde F_T beispielsweise 15 s vor, nach und genau bei t aufgenommen und der Mittelwert F_T gebildet. Anschließend wurde jeweils F_{St} bestimmt. Das Verhältnis F_T/F_{St} dividierte man durch das Ausgangsverhältnis (hier 0.971) und erhielt das Verhältnis c_t/c_0 , das mit 100 multipliziert, die Menge des Thiirans in Prozent des Ausgangswertes wiedergab. Auftragung von % Thiiran gegen die Zeit ergab die Umsatzkurve.

Sofort nach Durchmischen wurde die Reaktionslösung tiefdunkelrotbraun. Eine Verbreiterung der NMR - Signale durch Radikalspezies trat nicht ein. Nach 40 - 50% Umsatz kristallisierte S_8 aus, was die Schärfe und Integrierbarkeit der Signale aber nicht beeinflusste. Die rotbraune Farbe war auch 14 d nach der

Reaktion unverändert.

Mit Hilfe des Rechnerprogramms KINETIK wurde den Wertepaaren aus t und % Thiiran (18 Punkte) mit Hilfe der Fehlerquadrat-Methode die beste logarithmische Kurve angepasst. Man erhielt $k_{1\psi} = 0.0286 \pm 0.0010 \text{ min}^{-1}$ und den Ordinaten-Schnittpunkt A bei $92.1 \pm 1.8\%$. Dies zeigte einen "Sofortverbrauch" von 8% an. In Tab.36 wurden deshalb korrigierte Punkte aufgenommen, deren Bezugswert in Thiiran-Konzentration und Zeit nun der erste Meßpunkt nach Katalysatorzugabe war, d.h. bei $t = 5 \text{ min}$ (Ausgangsverhältnis nun 0.763). Die errechnete korrigierte Kurve erbrachte neue Parameter: $k_{1\psi} = 0.0258 \pm 0.0004 \text{ min}^{-1}$ und $A = 97.1 \pm 0.7$. Daraus erhielt man für $k_{1\psi} = (4.30 \pm 0.062)10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Division durch $0.0325 \text{ M NaSC}_6\text{H}_5$ erbrachte $k_2 = 0.0132 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

16.1.2 Konzentrationsabhängigkeit

Zur Bestimmung von k_2 war ein Satz von $k_{1\psi}$ -Werten nötig, der mit verschiedenen Katalysatorzusätzen ermittelt wurde. Um Wägefehler zu eliminieren, wurde von einer Katalysator-Stammlösung ausgegangen und mit Konstriktionspipetten verschiedene Volumina entnommen. Das Thiiran (nach Methode A bereitet) befand sich damit in einem wechselnden Gesamtvolumen; dies führte zu einer leichten Variation der Thiirankonzentration. Bei pseudoerster Reaktionsordnung ist $k_{1\psi}$ von der Startkonzentration des Thiirans unabhängig. Bei der Berechnung der molaren Konzentration des Katalysators muß das Gesamtvolumen berücksichtigt werden. So führten $100 \mu\text{l}$ Zusatz einer Initiatorlösung ($9.44 \text{ mg } 91\text{-proz. NaSC}_6\text{H}_5 \text{ in } 1 \text{ ml } [\text{D}_6]\text{DMSO}$) zu $500 \mu\text{l}$ einer Lösung aus 59 zur Konzentration 0.723 M in 59 und 10.9 mM in NaSC_6H_5 . $50 \mu\text{l}$ der gleichen Stammlösung ergaben 0.789 M in 59 und 11.8 mM in NaSC_6H_5 . Andere Beispiele für Konzentrationsvariationen bieten die Meßreihen mit Na_2S_4 , Na_2S und Piperidin.

Tab.36. Entschwefelung von Triphenylthiiran (59) (0.723 M) in $[D_6]$ DMSO bei $34^\circ C$ mit $NaSC_6H_5$ (0.0325 M) unter Argon

Zeit	F_T	F_{ST}	c_t/c_o	$t - 5$	c_t/c_{korr}
min	mm	mm		min	
0	137.3	141.3	0.9717	-	-
5	103	135	0.763	0	1.000
8	102	153	0.686	3	0.874
12	92	150	0.631	7	0.804
15	85	150	0.583	10	0.743
18	79	150	0.542	13	0.690
21	75	155	0.498	16	0.634
25	68	155	0.451	20	0.575
29	59	143	0.425	24	0.541
34	49	139	0.363	29	0.462
37	47	144	0.336	32	0.428
40	42	139	0.311	35	0.396
45	36	137	0.270	40	0.344
51	31	135	0.236	46	0.301
58	28	144	0.200	53	0.255
65	22.5	145	0.160	50	0.204
73	18	147	0.126	68	0.161
82	14.3	146	0.101	77	0.127

Umsetzung von Triphenylthiiran mit 10.5 mol% $NaSC_6H_5$

Nach Methode A wurden NMR - Proben bereitet, die in $500\mu l$ $[D_6]$ DMSO 115.0 mg (0.399 mmol) 59 und 7.68 mg (0.046 mmol) Trimethoxybenzol enthielten. Man erwärmte im Probenkopf des XL 100 - Geräts auf $34^\circ C$ und nahm mit einem Puls ein F_T - Spektrum auf. Alle F_T - Spektren besaßen einen

hohen Rauschpegel. Der automatische Integrator lieferte Werte, die um mehr als 30% schwankten. Man legte der Auswertung daher die um den Faktor 10 bzw. 3 gedehnten Spektren zugrunde. Der Thiiran- und Standard-Peak wurden manuell vom Rauschen befreit und die Flächen planimetrisch bestimmt. Jeder Peak wurde 10 mal umfahren. Als 100% Basislinie wurde das vor Katalysatorzusatz gemessene Flächenverhältnis F_T/F_{St} genommen.

Man erwärmte die Katalysatorlösung (60.3 mg 92-proz. $NaSC_6H_5$ (0.420 mmol) in 1 ml $[D_6]DMSO$) auf $34^\circ C$ und entnahm 100 μl . Nach Zusatz zum NMR-Rohr wurde gemischt und die Zeit mit der Stoppuhr genommen. Molare Konzentrationen in 0.6 ml Lösungsmittel: 0.665 M in 59 und 70.0 mM in $NaSC_6H_5$. Wiedereinsetzen der sofort dunkelrotbraunen Probe benötigte 11s. Nach dieser Zeit wurde ein Meßprogramm gestartet, das nach weiteren 7.7s den ersten FT-Puls nach Katalysatorzusatz erzeugte ($t_1 = 18.7s$). Der nächste Puls folgte nach weiteren 11s. Die Zeit zwischen zwei Pulsen wurde dem Umsatz entsprechend vergrößert. Pro Versuch nahm man 30 Pulse auf, die nach der Messung transformiert und gedehnt geplottet wurden. F_T und F_{St} wurden planimetrisch bestimmt. Die Meßpunkte streuten stärker um die Ausgleichskurve als in anderen NMR-Messungen; das Signal/Rauschverhältnis der FT-Spektren war ungünstiger.

Die pseudoerste Reaktionsordnung war erst nach einigen Meßpunkten erreicht (s. Abb.10). Man ermittelte durch deren gezieltes Weglassen die Ausgleichskurve aus den verbleibenden Konzentrationswerten, bis $k_{1\psi}$ die kleinste Standardabweichung aufwies. Tab.37 gibt die Meßwerte dieses Versuchs wieder.

59 und 10.5 mol% $NaSC_6H_5$ + 10.3 mol% S_8

Der Katalysatorlösung wog man 94.4 mg (0.368 mmol) S_8 (99.999%) zu und rührte 24h. Schwefel löste sich nicht völlig. Aus der S-gesättigten Lösung

entnahm man 100 μ l des dunkelrotbraunen Überstands und führte die Messung wie beschrieben durch (Meßwerte in Tab.37). Ein Sofortverbrauch trat nicht in Erscheinung; alle Punkte waren auswertbar. Molare Konzentrationen im NMR - Rohr: 59 0.665 M; NaSC₆H₅ 69.9 mM; S₈ 68.4 mM.

Tab.37. Entschwefelung von 59 (0.665 M) mit NaSC₆H₅ (70.0 mM) (links) und NaSC₆H₅ (69.9 mM) + S₈ (68.4 mM) (rechts) bei 34°C in [D₆] DMSO unter Argon

Zeit (s)	% Thiiran	Zeit (s)	% Thiiran
0	100.0*	0	100.0
18.7	69.8*	40	94.7
29.7	70.0*	51	92.0
40.7	65.1	62	96.5
51.7	60.7	73	93.5
62.7	60.1	84	88.9
73.7	62.3	95	83.5
84.7	55.8	106	86.6
95.7	57.7	117	84.4
120.7	54.8	142	84.3
145.7	53.5	167	77.5
170.7	51.3	192	76.2
195.7	45.3	217	77.4
220.7	48.2	242	73.0
245.7	44.2	267	72.4
285.7	38.9	307	69.0
365.7	41.0	347	66.9

Zeit (s)	% Thiiran	Zeit (s)	% Thiiran
365.7	41.0	347	66.9
405.7	40.6	387	66.8
445.7	31.0	427	64.8
485.7	32.2	467	57.3
506.0	32.2	507	59.9
606.0	24.7	607	51.0
706.0	23.5	707	42.9
906.0	17.4	807	39.8
1006.0	16.5	907	36.0
1106.0	15.1	1007	34.0
1206.0	14.2	1107	27.2
1306.0	13.0	1207	25.9
1406.0	13.1	1307	21.0
		1407	18.8
		1507	17.0

* Diese Punkte wurden nicht in die $k_{1\psi}$ -Berechnung einbezogen

$$\begin{array}{ll}
 k_{1\psi} = (1.47 \pm 0.06)10^{-3}\text{s}^{-1} & (1.12 \pm 0.03)10^{-3}\text{s}^{-1} \\
 A = 67.0 \pm 1.1\% & 98.3 \pm 0.8\% \\
 k_2 = 0.0210 \pm 0.009 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1} & 0.0160 \pm 0.0009 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}
 \end{array}$$

16.1.3 Stoppversuche

Triphenylthiiran mit 5 mol% NaSC₆H₅ und 10 mol% 1,4-Dinitrobenzol

125.0 mg, 59 gelöst in 500 μl [D₆]DMSO, wurden mit 100 μl einer Lösung von 31.5 mg 91-proz. NaSC₆H₅ in 1 ml (5 mol%) gestartet. Man nahm bis zum halben Umsatz Meßpunkte, die nach dem Versuch nach erster Ordnung

ausgewertet wurden. Zur dunkelrotbraunen Probe gab man nach 17 min 100 μ l einer Lösung von 72.9 mg 1,4 - Dinitrobenzol (10 mol%) in 1 ml $[D_6]$ DMSO. Sofort nach Umschütteln entfärbte sich die Lösung nach blaßgelb; die Thiiran - Konzentration war 30 min danach noch die gleiche (Tab.38).

Umsetzung von Thiophenolat mit 1,4 - Dinitrobenzol

200 mg (1.19 mmol) 1,4 - Dinitrobenzol (Schmp. 172 - 174°C) wurden bei 25°C in 3 ml DMSO gelöst. Die Zugabe von 174.7 mg 90 - proz. $NaSC_6H_5$ (1.19 mmol) erzeugte sofort eine dunkelrotbraune Lösung, die nach 2h blaßgelb wurde. Man verdünnte mit CH_2Cl_2 und schüttelte DMSO aus. Man erhielt ein gelbes Öl, das durchkristallisierte. Umkristallisation aus Ethanol ergab 225 mg (82%) gelber Nadeln von p - Nitrodiphenylsulfid mit Schmp. 55 - 56°C¹⁴⁷).

Stoppversuch mit NO - Gas

Die Entschwefelung wurde mit 5.3 mol% $NaSC_6H_5$ gestartet. Molare Konzentrationen: 59 (0.688 M), $NaSC_6H_5$ (36.6 mM). NO wurde in einen Ballon abgefüllt und nach 22 min mit einer Kapillare in das NMR - Rohr geleitet. Nach 1 - 2 min hellte sich die dunkelrotbraune Lösung nach orangegelb auf. Dabei fiel ein blaßgelber Niederschlag aus: S_8 , Schmp. 111 - 113°C. Die Meßpunkte in Tab.38 lassen erkennen, daß die Desulfurierung fast vollständig zum Erliegen kam.

16.2 Natriumthiophenolat in Aceton

$NaSC_6H_5$ war in $[D_6]$ Aceton löslich, dagegen war die Löslichkeit von 59 begrenzt. Das Thiiran war bei der Probenbereitung (Methode A) etwas zu konzentriert und kristallisierte aus. Man mußte mit dem Föhn erwärmen. Dabei verdampfte ein Teil des Acetons; die Lösung enthielt zunehmend mehr 59 und Standard. Die 500 μ l - Marke wurde bei jedem NMR - Rohr markiert und nach

Tab.38. Entschwefelung von 59 mit 5 mol% NaSC₆H₅ bei 34°C in [D₆]DMSO;
Stoppversuche mit 1,4 - Dinitrobenzol (links) oder NO - Gas (rechts)
unter Argon

Zeit (min)	% Thiiran	Zeit (min)	% Thiiran
0	100.0	0	100.0
2	89.4	1	95.3
6	77.4	3	89.0
8	72.7	5	84.7
10	67.0	7	77.9
12	62.9	10	72.6
14	57.3	13	64.6
16	56.9	16	58.3
20	Zusatz	19	52.9
23	53.6	20	Zusatz
25	54.0	26	54.3
28	53.6	31	51.1
31	54.5	38	52.4
35	55.2	40	52.0
40	52.3	48	47.0
50	52.0	58	48.0
		73	45.0

der Probenbereitung wiederaufgefüllt. Die Ausgangskonzentration von 59 wurde nach der Entschwefelung bestimmt. Man wog 1,1 - Diphenylethylen ins NMR - Rohr ein, berechnete die Menge des Trimethoxybenzols und daraus die Konzentration von 59 vor dem Start. Dies erklärt die differierenden Konzentrationen und Zusätze in Tab.10.

Beispiel: 1.04 M 59 (1.04 M) und 50.9 mM NaSC₆H₅ in [D₆]Aceton bei 34°C

1.250 g (4.34 mmol) 59 und 81.1 mg (0.482 mmol) Trimethoxybenzol wurden in 5 ml [D₆]Aceton gelöst. Unter Erwärmen wurden 8 Proben zu je 500 µl in NMR - Rohre abgefüllt. Man markierte ein Röhrchen bei 500 µl, begaste unter Erwärmen 10 min mit Argon und ergänzte ca. 40 µl [D₆]Aceton. Man löste 59 bei 34°C und startete die Entschwefelung mit 100 µl einer Lösung von 45.3 mg 89 - proz. NaSC₆H₅ (30.5 mmol in 0.6 ml - 50.9 mM). Wie in DMSO trat sofort die dunkelrotbraune Farbe auf. Nach etwa 70% Umsatz fiel S₈ kristallin aus. Tab.39 enthält die Meßwerte, bezogen auf den 1.Meßpunkt nach Katalysatorzusatz (korrigierte Kurve), da ein "Sofortverbrauch" von 14.2% gefunden wurde. Nach 1d setzte man der Lösung 52.8 mg (0.293 mmol) 1,1 - Diphenylethylen zu (δ 5.40). Das um die Protonenzahl korrigierte Flächenverhältnis von 1,1 - Diphenylethylen/Trimethoxybenzol betrug 4.14. Aus dem Verhältnis Thiiran/Standard vor Katalysatorzusatz (0.982) errechnete man, daß im NMR - Rohr ursprünglich 0.625 mmol 59 in 0.6 ml Lösungsmittel vorlagen; Molarität 1.04 M.

16.3 Natriumtetrasulfid und Natriumsulfid

Na₂S₄

Bei allen Versuchen wurden die Proben nach Methode A zubereitet. 22.64 mg (0.130 mmol) orangegelbes Natriumtetrasulfid lösten sich grün in 1 ml [D₆]DMSO. Nach Thermostatisieren der Lösungen bei 34°C entnahm man 130 µl Katalysator und startete die Reaktion. Molare Konzentrationen an 59 0.689 M, Na₂S₄ 26.7 mM, Gesamtvolumen 630 µl. Die Lösung wurde nach Umschütteln sofort dunkelrotbraun; nach etwa 50% Umsatz fiel S₈ aus. Bei der Auswertung fand man weder Induktionsperiode noch Sofortverbrauch. In allen Fällen wurde nach pseudoerster Ordnung gerechnet. Tab.40 zeigt links die Werte

eines Beispiels.

Tab.39. Entschwefelung von 59 (1.04 M) mit Natriumthiophenolat (50.9 mM) in [D₆]Aceton bei 34°C unter Argon; korrigierte Kurve (t₀ nach 240 s)

Zeit (min)	% Thiiran	Zeit (min)	% Thiiran
0	100.0	38	47.4
2	97.3	42	45.0
4	94.6	46	41.8
7	90.5	51	37.9
10	85.0	56	35.1
13	81.2	61	31.9
16	74.9	66	27.1
19	71.5	72	23.1
22	66.2	79	21.9
26	61.8	86	19.9
34	56.4	93	16.5

Na₂S

Farbloses, wasserfreies Na₂S war in DMSO unlöslich. 20.30 mg (0.260 mmol) ergaben in 2 ml [D₆]DMSO nach 2 – 3h Ultraschall – Behandlung eine homogene, milchige Suspension. Vor der Probenentnahme wurde kräftig umgeschüttelt. Man fügte 130 µl dem Thiiran zu. Die milchige Trübung verschwand nach 10s; die Lösung wurde über blaßgrün und blau in ca. 30 s rotbraun. Gegen Reaktionsende (70% Umsatz) schied sich kristalliner Schwefel ab. In Tab.40 rechts findet man die Meßwerte eines Versuchs. Dabei ist der Sprung von 100% auf 76.8% in 2 min charakteristisch für das Auftreten eines "Sofortverbrauchs"; er wurde bei allen Versuchen mit Sulfid gefunden wurde.

Tab.40. Katalytische S - Abgabe von 59 (0.689 M) mit Na_2S_4 (26.7 mM, links) oder Na_2S (29.0 mM, rechts) in $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ unter Argon bei 34°C

Na_2S_4		Na_2S	
Zeit (min)	% Thiiran	Zeit (min)	% Thiiran
0	100.0	0	100.0*
3	86.3	2	76.8
5	77.3	3.5	70.0
7	68.9	5	66.7
9	60.2	7	60.5
11	53.9	9	54.9
14	47.4	11	50.5
17	41.9	13	44.0
20	36.2	16	43.2
23	31.5	19	36.3
26	26.9	22	33.6
29	23.0	25	28.7
33	19.3	28	25.2
37	15.2	31	21.5
41	13.8	35	18.1
45	10.9	39	15.5
49	8.6	43	13.5
54	6.2	47	10.3
		51	7.5

* bei der Auswertung nicht einbezogen

16.4 Piperidin

16.4.1 Versuchsbeschreibung und Auswertung

125.0 mg (0.434 mmol) 59 und 8.18 mg (0.049 mmol) Trimethoxybenzol in 500 μ l [D_6]DMSO wurden im NMR - Rohr mit 200 μ l einer Lösung von 73.8 mg (0.867 mmol) Piperidin in 2 ml [D_6]DMSO versetzt. Molaritäten: 59 0.619 M, Piperidin 0.124 M. In 20 min wurde die Lösung blaßgrün, moosgrün und ging über braun in dunkelrotbraun über. Während dieser Induktionszeit nahm 59 zuerst nur langsam, dann zunehmend schneller ab. Das Auftreten der dunkelrotbraunen Farbe fiel mit dem Ende der Induktionsperiode zusammen.

Die dunkle Farbe verschwand nach 10 min Durchperlen von O_2 , sofort bei Zugabe von 2,4 - Dinitrochlorbenzol. H_2O fällt bei Entfärbung S_8 aus. Die 1H - NMR - Auswertung wurde dadurch erschwert, daß H_2O mit Piperidin Protonen austauscht. Gegen Ende der Inkubationszeit wanderte dieser Peak Richtung Tieffeld durch das Standardsignal. H_2O mußte mitintegriert und bei der Auswertung subtrahiert werden. Mithilfe des Rechenprogramms paßte man dem Kurvenverlauf nach der Induktionsperiode eine Exponentialkurve so an, daß $k_{1\psi}$ und der Ordinatenschnittpunkt A die kleinsten Standardabweichungen aufwiesen. Dabei wurden Punkte im Übergangsbereich einzeln weggelassen und jeweils die Ausgleichskurve ermittelt. Die beste Umsatzkurve wurde auf 100% Thiiran extrapoliert und das Lot auf die Zeitachse gefällt. Die bis dahin vergangene Zeit wurde als Induktionsperiode t_I definiert und in Tab.41 gekennzeichnet. Mehrere Versuche ermöglichten die Bestimmung der k_2 - Konstanten durch Konzentrationsvariation. Kristallisation von Schwefel wurde auch nach Tagen nicht beobachtet.

16.4.2 Versuch mit Piperidin/Schwefel - Gemisch

73.8 mg (0.867 mmol) Piperidin und 55.0 mg Schwefelblüte (0.214 mmol),

S/N = 2:1, wurden über Nacht in 1 ml [D₆]DMSO unter Argon gerührt. In der tief dunkelrotbraunen Lösung war kein ungelöster Schwefel mehr erkennbar. 100 µl starteten die Reaktion; molare Konzentrationen: 59 0.723 M, Piperidin 0.145 M, S₈ 0.036 M. Die Thiiranlösung blieb dunkelrotbraun, die Entschwefelung lief von Beginn an nach pseudoerster Ordnung (Meßwerte eines Versuchs in Tab.41).

Tab.41. Entschwefelung in [D₆]DMSO bei 34°C unter Argon von 59 (0.619 M) mit Piperidin (0.124 M, links) und 59 (0.723 M) mit Piperidin (0.145 M)/S₈ (0.036 M) – Gemisch (rechts)

Piperidin		Piperidin		Piperidin/ S ₈	
Zeit(min)	% Thiiran	Zeit(min)	% Thiiran	Zeit(min)	% Thiiran
0	100.0	37	67.1	0	100.0
4	99.7	40	59.7	2	96.4
6	101.9	43	55.3	4	93.4
8	99.9	46	48.9	6	89.9
11	100.1	49	43.6	10	79.1
14	99.9	52	40.0	12	73.1
17	98.1	55	36.6	15	63.8
20	97.1	58	31.1	18	57.8
21	93.4	62	27.1	22	48.7
23	90.1	66	24.2	26	43.2
25	87.3	70	18.9	31	35.6
27	84.4	74	15.7	37	28.5
29*	80.0	78	14.2	40	26.5
31	76.6	82	11.5	44	22.0
33	74.4	86	9.6	52	16.7

Zeit(min)	% Thiiran	Zeit(min)	% Thiiran	Zeit(min)	% Thiiran
35	72.5	90	8.0	60	12.1

* Ab hier wurden die Punkte zur $k_{1\psi}$ -Berechnung verwendet

Reaktion von Piperidin und S₈ in DMSO

Tab.42. ¹H - NMR - Spektren der [D₆]DMSO - Lösungen von Piperidin und S₈ unter Argon (δ in ppm)

Einwägen	Zeit	δ "H ₂ O"	N - CH ₂	- CH ₂ -
1) 31.6 mg H ₂ O/500 µl	--	3.54	--	--
2) 50.1 mg Amin/500 µl	--	2.25	2.63	1.43
1) + 2)	--	3.24	2.60	1.45
3) Zugabe 38 mg S ₈	10 min	3.68	2.78	1.50
	1 Woche	4.25	2.95	1.61

Ein NH - Proton des Piperidins war zwischen 0 - 15 ppm nicht eigens nachweisbar, da der "H₂O" - Peak OH und NH im Austausch in δ gemittelt und im Integral additiv wiedergibt.

Bei Zusatz von S₈ wurde die Lösung tief dunkelrotbraun. Bereits nach 10 min (noch nicht aller Schwefel gelöst) gab es eine Wanderung aller Signale (besonders des "H₂O" - Peaks und der N - CH₂ - Protonen) zu größeren δ - Werten. Nach 1 Woche bei 34°C hatte sich S₈ vollständig gelöst, die Signale waren noch deutlicher tieffeldverschoben.

16.4.3 Reaktion in Deuteriochloroform

CDCl₃ wurde durch SC über Al₂O₃ basisch und Al₂O₃ neutral von

stabilisierendem Ethanol befreit und unter Argon bei Normaldruck destilliert. Die NMR - Proben wurden wie bei Versuchen in $[D_6]DMSO$ bereitet. Beim Begasen mit Argon verdampfte $CDCl_3$ teilweise, wurde aber auf 500 μl ergänzt. Beispielsweise wurde 59 mit 100 μl einer Lösung von 73.8 mg (0.867 mmol) frisch dest. Piperidin in 1 ml $CDCl_3$ versetzt. Molare Konzentrationen: 59 0.723 M, Piperidin 0.145 M. Das Röhrchen wurde abgeschmolzen und bei 34°C im Dunklen thermostatisiert. Die Reaktion verlief sehr langsam; 59 wurde in Wochenabständen gemessen (Tab.43). Die Lösungen wurden auch in Monaten nicht dunkelrotbraun, sondern blaßgelb.

Tab.43. Reaktion von 59 (0.723 M) mit Piperidin (0.145 M) in $CDCl_3$ bei 34°C unter Argon im abgeschmolzenen NMR - Rohr

Zeit (h)	% Thiiran	Zeit (h)	% Thiiran
0	100.0	1312	57.0
5.5	95.3	1478	52.9
38	96.9	1646	50.3
63	95.4	1982	42.1
134	94.9	2150	42.5
182	90.3	2656	37.9
231	88.4	2991	32.9
374	82.5	3380	26.4
470	84.1	3662	24.2
542	79.3	4166	18.3
638	75.3	4694	15.6
974	65.2	5174	11.6
1142	62.0		

16.5 Weitere Initiatoren

16.5.1 Azoisobutyronitril (Dibenzoylperoxid)

138 mg (0.479 mmol) 59 und 8.95 mg (0.053 mmol) Trimethoxybenzol wurden unter Erwärmen in 500 μ l [D₆]DMSO gelöst. Man fügte 17.9 mg (0.109 mmol, 22 mol%) AIBN zu und erwärmte auf 50°C. Nach 1.5h fand man 69% 59, nach 18h 13%; nach zusätzlichen 4h/70°C war 59 völlig umgesetzt. Als Produkte waren nur Schwefel (83–87% bei Titration) und Triphenylethylen nachweisbar. In anderen Versuchen reichten 20h bei 80°C und 2.5h bei 90°C für vollständige Desulfurierung aus.

Im Versuch mit Dibenzoylperoxid benötigte man für vergleichbare Geschwindigkeiten um 10°C höhere Temperaturen. In keinem Fall war erste oder zweite Ordnung erfüllt. Freie Radikale wurden bei hoher Temperatur freigesetzt, entzogen sich aber einer exakten Konzentrationsbestimmung.

16.5.2 Reaktion mit Cyanid (Iodid, Rhodanid)

Eine 59 – Probe (Methode A) enthielt 125 mg (0.434 mmol) in 500 μ l [D₆]DMSO und wurde mit 100 μ l einer Lösung von 58.2 mg (0.217 mmol) Tetrabutylammonium – cyanid (Aldrich) versetzt. Das Röhrchen wurde unter Argon abgeschmolzen und abgedunkelt bei 34°C im Thermostaten aufbewahrt. Auch nach Monaten war die Lösung farblos. Nach ca. 60% Umsatz bildete sich ein rhombischer Schwefelkristall. Bei der Auswertung des Versuchs (Tab.44) nach erster Ordnung fand man einen "Sofortverbrauch" von ca. 10% Thiiran. Cyanid schien zu Beginn etwas schneller als Rhodanid zu reagieren, bei dem kein "Sofortverbrauch" auftrat. Anschließend verliefen die Versuche mit 5 mol% Tetrabutylammonium – iodid oder – rhodanid ähnlich langsam.

Tab.44. Reaktion von 59 (0.723 M) mit Tetrabutylammonium - cyanid (36.2 mM) in $[D_6]DMSO$ bei $34^{\circ}C$ unter Argon

Zeit (d)	% Thiiran	Zeit (d)	% Thiiran
0.	100.0	43.4	79.1
1.52	89.8	53.3	79.7
5.44	84.9	75.3	77.5
8.22	83.2	87.3	77.0
12.4	87.0	122.1	70.3
22.3	82.3	155.3	67.2
32.3	81.1	201.0	64.5

16.6 Eigenzerfall von 59 in DMSO

In einem NMR - Rohr befanden sich 125 mg (0.434 mmol) 59 und 8.81 mg (0.048 mmol) Trimethoxybenzol in 600 μl $[D_6]DMSO$ (0.723 M 59). Man begaste 30 min mit Argon und schmolz das Röhrchen ab. Man bewahrte das in Alufolie eingewickelte NMR - Rohr ca. 2 Jahre im Thermostaten bei $34 \pm 0.2^{\circ}C$ auf und bestimmte in Monatsabständen %Thiiran. Wie bei allen anderen Eigenzerfallsversuchen ließ sich den Meßpunkten eine Funktion 1.Ordnung problemlos anpassen. Im beschriebenen Beispiel (Tab.45) fand man den Ordinaten-schnittpunkt 97.9% und $k_1 = (1.92 \pm 0.05)10^{-8} s^{-1}$ (rel. Standardabweichung in k_1 : 2.7%).

17 Kinetische Versuche mit substituierten Triphenylthiiranen

Die Ausführung dieser Versuche lehnte sich so eng an die vorstehend beschriebenen an, daß eine tabellarische Wiedergabe der Resultate ausreichend ist (Tab.46). Alle Daten beziehen sich auf $[D_6]DMSO$ bei $34^{\circ}C$.

Tab.45. Thermolyse von 59 (0.723 M) in [D₆]DMSO bei 34°C unter Argon im abgeschmolzenen, lichtgeschützten NMR – Rohr

Zeit (Monate)	% Thiiran	Zeit (Monate)	% Thiiran
0.	100.0	11.40	59.4
1.57	90.0	13.21	49.0
2.98	83.0	14.46	48.2
3.71	78.9	15.44	46.9
5.06	73.9	16.96	39.9
6.71	70.5	20.58	33.3
8.08	66.6	23.93	28.7
10.05	58.2		

Tab.46. Kinetische Versuche mit parasubstituierten Triphenylthiiranen unter Argon bei 34°C in [D₆]DMSO

2 – (4 – Chlorphenyl) – 3,3 – diphenylthiiran (62)

NaSC ₆ H ₅ mM (mol%)	<u>62</u> M	$10^4 \cdot k_{1\psi}$ s ⁻¹	$t_{1/2}$ min	$10^2 \cdot k_2$ M ⁻¹ s ⁻¹
21.4 (2.4)	0.803	5.58 ± 0.18	20.7	2.61
36.1 (4.1)	0.723	11.0 ± 0.35	10.5	3.05
49.0 (5.7)	0.678	14.6 ± 0.59	7.8	2.98
Na₂S₄				
15.8 (2.2)	0.723	9.79 ± 0.13	11.8	6.21
21.8 (3.3)	0.667	13.4 ± 0.38	18.6	6.13

Piperidin				$t_I(\text{min})$	
72.8 (10.1)	0.723	6.87	± 0.23	9.2	0.944
124.8 (20.2)	0.619	12.2	± 0.33	10.2	0.976

2 - (4 - Cyanphenyl) - 3,3 - diphenylthiiran (63)

NaSC_6H_5 mM (mol%)	$\frac{63}{M}$	$10^3 \cdot k_{1\psi}$ s^{-1}	$t_{1/2}$ s	$10 \cdot k_2$ $M^{-1}s^{-1}$
3.78 (0.48)	0.790	1.40 ± 0.06	494	3.71
5.88 (0.77)	0.768	2.33 ± 0.05	298	3.95
8.51 (1.15)	0.741	3.24 ± 0.05	214	3.80
10.95 (1.53)	0.715	4.26 ± 0.08	163	3.89
13.24 (1.92)	0.691	5.06 ± 0.03	137	3.82

Na_2S_4

4.60 (0.62)	0.741	2.95 ± 0.07	235	6.40
5.92 (0.83)	0.715	3.90 ± 0.02	177	6.58
7.16 (1.03)	0.691	4.97 ± 0.07	139	6.95
7.74 (1.14)	0.680	5.06 ± 0.08	137	6.53
8.86 (1.35)	0.658	5.78 ± 0.13	120	6.51

Piperidin				$t_I(s)$	
29.1 (4.21)	0.691	3.36 ± 0.08		200	1.15
36.1 (5.49)	0.658	4.62 ± 0.23		210	1.28
42.4 (6.75)	0.628	5.68 ± 0.20		170	1.34
48.2 (8.02)	0.601	6.38 ± 0.19		170	1.32

2 - (4 - Nitrophenyl) - 3,3 - diphenylthiiran (64)

Je zwei voneinander unabhängige Meßreihen pro Katalysator

NaSC_6H_5 mM (mol %)	<u>54</u> M	$10^4 \cdot k_{12}$ s ⁻¹		k_{11} s ⁻¹	k_{11}^0 s ⁻¹	k_{11}^0/k_{12} M ⁻¹ s ⁻¹
1.02 (0.15)	0.002	2.12	±	0.12	22	2.26
1.26 (0.20)	0.020	2.75	±	0.22	7	2.25
0.42 (0.05)	0.002	0.02	±	0.12	1122	1.40
0.76 (0.11)	0.025	4.2	±	0.75	124	1.56
0.92 (0.15)	0.024	0.24	±	0.66	126	2.22
1.06 (0.15)	0.022	7.04	±	0.42	6	2.20

Piperidine

NaSC_6H_5 mM (mol %)	<u>55</u> M	$10^4 \cdot k_{12}$ s ⁻¹		k_{11} s ⁻¹	k_{11}^0 s ⁻¹	k_{11}^0/k_{12} M ⁻¹ s ⁻¹
1.45 (0.17)	0.022	1.52	±	0.26	122	1.52
2.21 (0.26)	0.026	1.04	±	0.16	126	1.26
1.72 (0.24)	0.020	1.1	±	0.26	126	2.24
2.21 (0.41)	0.025	0.26	±	0.12	126	1.26
1.72 (0.22)	0.016	0.71	±	0.14	126	2.22
2.24 (0.29)	0.024	0.67	±	0.21	126	2.26
2.67 (0.36)	0.020	0.42	±	0.22	127	2.22
3.56 (0.44)	0.023	0.72	±	0.22	126	2.26
5.62 (0.51)	0.021	0.26	±	0.26	126	2.26

2 - (4 - Methoxyphenyl) - 3,3 - diphenylthiuran (56)

NaSC_6H_5 mM (mol %)	<u>56</u> M	$10^4 \cdot k_{12}$ s ⁻¹		k_{11} min	k_{11}^0/k_{12} M ⁻¹ s ⁻¹
40.3 (5.2)	0.771	2.63	± 0.05	44	6.22
51.5 (7.9)	0.754	4.06	± 0.06	52	7.07
74.0 (10.5)	0.707	3.34	± 0.09	22	7.21
88.8 (13.1)	0.679	7.01	± 0.19	17	7.40

20.6 (12.1)	0.442	2.21	±	0.16	14	8.07
-------------	-------	------	---	------	----	------

May 24

22.1 (12.9)	0.442	2.36	±	0.17	50	12.7
23.3 (13.1)	0.442	4.11	±	0.56	28	17.5
24.1 (13.4)	0.442	6.13	±	0.23	25	14.8
22.7 (14.12)	0.444	1.56	±	0.16	20	17.4

Paper 21a

(μ /min)

24.2 (20.1)	0.442	2.18	±	0.16	21	1.66
25.6 (24.2)	0.442	2.21	±	0.17	23	2.56
26.6 (24.1)	0.442	2.26	±	0.12	16	1.26
27.4 (24.5)	0.442	1.12	±	0.11	26	2.18

Tri - 4 - Methoxyphenyl - thiazol (56)

$\text{NaOH} \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	56	$10^3 \cdot x_{\text{NaOH}}$		μ /min	$10^3 \cdot k_2$
conc. (mol %)	56	10^{-3}		min	$10^3 \cdot k_2 \cdot 10^{-3}$

26.3 (16.1)	0.442	1.36	±	0.18	26	6.23
26.3 (16.1)	0.442	1.36	±	0.18	21	1.66
28.8 (12.2)	0.442	2.23	±	0.16	24	6.16

Paper 21a

(μ /min)

22.6 (20.5)	0.442	1.12	±	0.16	56	1.66
22.6 (20.5)	0.442	1.12	±	0.16	56	1.56

Tri - 4 - Chlorophenyl - thiazol (56)

Medien mit sechs Teilen - normalem Thiazol. Analysierte haben nur analytischen 56 wurden von * gekennzeichnet

NaSC_6H_5 mM (mol%)	$\frac{66}{M}$	$10^4 \cdot k_{1\psi}$ s^{-1}		$t_{1/2}$ min	$10 \cdot k_2$ $M^{-1} \text{s}^{-1}$
5.09 (1.0)	0.509	8.9	$\pm$ 0.3	13	1.74
7.30 (1.5)	0.487	17.0	$\pm$ 0.5	6.8	2.33
9.33 (2.0)	0.467	20.1	$\pm$ 0.5	5.7	2.15
12.25 (2.8)	0.438	29.4	$\pm$ 0.9	3.9	2.40
4.91 (2.2)*	0.225	10.3	$\pm$ 1.1	11.2	2.09
8.58 (4.3)*	0.197	20.5	$\pm$ 0.7	5.6	2.38

Na_2S_4 mM (mol%)	$\frac{66}{M}$	$10^4 \cdot k_{1\psi}$ s^{-1}		$t_{1/2}$ min	$10 \cdot k_2$ $M^{-1} \text{s}^{-1}$
3.65 (0.8)	0.482	11.8	$\pm$ 0.6	9.3	3.24
4.67 (1.0)	0.461	21.3	$\pm$ 0.4	5.4	4.57
5.42 (1.2)	0.452	25.2	$\pm$ 0.5	4.6	4.66
6.13 (1.4)	0.438	28.9	$\pm$ 0.5	4.0	4.72
2.61 (1.2)*	0.225	10.1	$\pm$ 0.2	11.4	2.28
4.56 (2.3)*	0.197	24.7	$\pm$ 0.5	4.7	5.41

Piperidin				$t_I(\text{s})$	
25.5 (5.0)	0.509	3.09	$\pm$ 0.07	90	1.21
34.7 (7.5)	0.461	4.50	$\pm$	0.13 90	1.30
46.7 (10.0)	0.467	6.85	$\pm$ 0.04	78	1.46
13.0 (5.8)	0.225	1.74	$\pm$ 0.04	180	1.33
18.2 (8.7)	0.210	2.18	$\pm$ 0.11	60	1.20

18 Kinetische Versuche mit cis - 2,3 - Diphenylthiiran (56)

Katalyse mit 1 mol% NaSC_6H_5

Nach Methode A wurden 9 gleichartige Thiiranproben hergestellt. 1.000 g 56 (4.710 mmol) und 177.2 mg (1.053 mmol) Trimethoxybenzol wurden im 5 ml - Meßkolben in $[D_6]$ DMSO unter Argon gelöst und in 500 μ l - Portionen auf 9 sorgfältig gereinigte NMR - Rohre verteilt. 56 blieb bei Raumtemperatur gelöst. 12.80 mg 97.2 - proz. $NaSC_6H_5$ (12.44 mg reines Salz, 0.094 mmol) wog man in ein 2 ml - Meßkölbchen ab und füllte auf 2 ml auf.

Eine NMR - Probe wurde im Probenkopf des WP 80 auf 34°C erwärmt, um das Ausgangsflächenverhältnis F_T/F_{St} zu bestimmen; das Gerät blieb auf Integration geschaltet. Zur Thiiranlösung fügte man 100 μ l Katalysatorlösung (zuvor auf 34°C erwärmt) hinzu und schüttelte um. Die Konzentration von 56 war 0.785 M, die des Thiophenolats 7.85 mM (in 600 μ l Lösung). Der Zeitpunkt des Umschüttelns wurde $t = 0$ gesetzt. Von einem Helfer mit Stoppuhr wurde die Zeit genommen, da die schnelle Reaktion sehr schnelle Integration erforderte. Das Röhrchen wurde sofort nach Umschütteln in den Probenkopf eingesetzt. Das Standardsignal (δ 3.67) wurde aus Zeitmangel nur zu Beginn integriert. Die Zeitnahme erfolgte ca. alle 15 s derart, daß genau beim Schreiben des Thiiran - Integrals (δ 4.51) die Zeit vom Helfer notiert wurde. Die Reaktionslösung blieb während der Umsetzung farblos bis blaßgelb, Schwefel fiel nicht aus. Die Halbwertszeit des Zerfalls lag hier bei 1 min. 10 min nach dem Start wurde ein vollständiges Spektrum aufgenommen und die Ausbeuten an Trithienanen (δ 4.8 - 5.5, 58%) und cis - Stilben (δ 6.53, 33%) ermittelt.

Bei der Auswertung ging man wie in Kap.16.1.1 beschrieben vor. Man erhielt stets eine verblüffend gute Anpassung an die pseudoerste Ordnung. Eine Induktionsperiode trat nicht auf. Tab.47 enthält die Meßpunkte des oben beschriebenen Versuchs.

Tab.47. Katalytische Zersetzung von cis-Stilbensulfid (56, 0.785 M) mit NaSC_6H_5 (7.85 mM, 1 mol%) in $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ bei 34°C unter Argon

Zeit (s)	% Thiiran	Zeit (s)	% Thiiran
0	100.0	113	26.0
13	86.2	130	21.5
25	79.6	145	18.3
41	66.7	164	13.6
58	53.2	188	10.5
70	48.0	205	8.9
87	39.8	222	7.1
99	32.4	245	6.4

Die Auswertung ergab $k_{1\psi} = (1.15 \pm 0.024)10^{-2} \text{ s}^{-1}$ (2.1%)

Konzentrationsvariation des NaSC_6H_5

Mehrere Thiiranproben enthielten 0.471 mmol 56 in 500 μl $[\text{D}_6]\text{DMSO}$. Man setzte als Initiatorvolumen nicht mehr 100 μl , sondern 130 μl zu. Das Gesamtvolumen betrug 630 μl , die Thiirankonzentration 0.748 M. Das Röhrchen enthielt $1.3 \cdot 4.71 \mu\text{mol} / 0.63 \text{ ml NaSC}_6\text{H}_5 = 9.72 \text{ mM}$. 150 μl Zusatz (0.725 M 56, 10.87 mM Thiolat) und 180 μl (0.693 M 56, 12.47 mM Thiolat) ergaben 4 $k_{1\psi}$ -Werte in einer Serie.

Auftragen von $k_{1\psi}$ gegen mM NaSC_6H_5 ergab eine Gerade mit der Steigung $2.90(4) \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1} = k_2$. Die Abszisse wurde bei 3.79 mM NaSC_6H_5 geschnitten, was einen "Blindverbrauch" von 50%(!) bedeutete.

Neue Versuche mit 1 mol% NaSC_6H_5 bei höchstmöglicher Reinigung

Der hohe "Blindverbrauch" zwang zu besseren Reinigungsmaßnahmen.

1. Das verwendete $[D_6]DMSO$ stammte aus einer vorher nicht geöffneten Flasche und wurde mehrmals mit getrocknetem Argon gesättigt. Ich nahm eine bessere Qualität (früher 99.0% D, EGA, 17,394-3, jetzt 99.9% D, Aldrich, 15,187-4), da höher deuteriertes Material vermutlich sorgfältiger gereinigt wird (Schwermetallspuren oder organische Verunreinigungen).
2. $NaSC_6H_5$ wurde unter Argon frisch hergestellt und besaß die höchste erreichte Aktivität von 97.2%.
3. Bereits analysenreines 56 wurde nochmals aus dest. Ethanol im Dunklen umkristallisiert. Man erhielt farblose Nadeln, deren Schmp. mit $76-77^\circ C$ aber nicht höher lag als der früher verwendeter Fraktionen.
4. Unter Verwendung von Kapillaren wurde jeder Arbeitsgang unter Argon ausgeführt. Die Glasgeräte wurden zuvor sorgfältig mit Caro'scher Säure und Wasser gespült. Tab.48 zeigt im Vergleich zu Tab.47 die Meßwerte des nun schnelleren Versuchs mit 1 mol% Natriumthiophenolat.

Tab.48. Umsetzung von cis - Stilbensulfid (56, 0.785 M) mit 1 mol% $NaSC_6H_5$ in $[D_6]DMSO$ bei $34^\circ C$ unter Argon unter verbesserten Bedingungen

Zeit (s)	% Thiiran	Zeit (s)	% Thiiran
0	100.0	77	14.7
15	72.7	93	10.0
27	56.0	101	8.0
40	38.7	109	6.7
47	32.0	122	5.3
55	24.7	133	5.0
63	21.3		

k_{1p} wurde zu $(2.43 \pm 0.05)10^{-2} \text{ s}^{-1}$ (1.9%) errechnet, was einer Halbwertszeit von 28.4 s entspricht. Schnellere Messungen waren mit der verwendeten Methode kaum durchführbar. Die Ausbeute an cis-Stilben betrug 33%, 59% der Thiiran-H fand man in Trithiepanen wieder. Die erneute Variation der NaSC_6H_5 -Konzentration erbrachte einen nur noch geringen "Blindverbrauch" (Tab.25, Abb.34).

Versuche mit 1.08 mol% Na_2S_4 und 20 mol% Piperidin

56 - Proben (0.471 mmol in 500 μl $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ wurden entschweifelt mit

- a) 100 μl einer grünen Lösung von 17.57 mg Na_2S_4 in 2 ml $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ (56 0.785 M, Na_2S_4 8.41 mM);
- b) 100 μl einer farblosen Lösung von 80.3 mg Piperidin in 1 ml $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ (56 0.785 M, Piperidin 0.157 M)

Nach dem Mischen verschwand die grüne Farbe bereits nach 10 s. Eine Induktionsperiode trat bei Na_2S_4 nicht auf, bei Piperidin dagegen deutlich.

Hemmung der thiophenolat - induzierten Entschwefelung durch S_8

- a) Zur 56 - Probe (471 μmol in 500 μl) gab man 75 μl einer Lösung von 6.43 mg 95 - proz. NaSC_6H_5 in 1 ml $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ (Gesamtvolumen 575 μl). Nach 65 s setzte man mit einem Spatel 3 mg S_8 (11.7 μmol , 99.999%) zu. Die Entschwefelung wurde deutlich langsamer. Nach 25 min war 56 im ^1H -NMR - Spektrum nicht mehr nachweisbar. Man integrierte 53.5% der Thiiran-H in Trithiepanen. Die cis-Stilben - Ausbeute war 32.5%
- b) 6.41 mg 95 - proz. NaSC_6H_5 rührte man mit 12.11 mg S_8 (47.3 μmol , Schwefelblüte) in 1. ml $[\text{D}_6]\text{DMSO}$; nach 2h war Schwefel vollständig dunkelrotbraun gelöst. 70 μl davon injizierte man zu 471 μmol 56 in 500 μl $[\text{D}_6]\text{DMSO}$. Die nach dem Umschütteln blaßbraune Lösung wurde in 30 - 40 s

Tab.49. Entschwefelung von 56 (0.785 M) mit 1.08 mol% Na_2S_4 (links) und 20 mol% Piperidin (rechts) bei 34°C in $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ unter Argon

Na_2S_4		Piperidin	
Zeit (s)	% Thiiran	Zeit (min)	% Thiiran
0	100.0	0	100.0
9	79.1	2	101.5
19	64.6	5	100.9
28	52.9	14	98.0
34	44.5	18	92.4
41	38.4	21	92.3
49	32.3	24 *	87.3 *
56	27.8	27	79.9
64	23.4	29	74.1
73	19.5	31	68.7
83	16.1	34	62.6
98	11.1	37	55.5
107	9.5	40	48.6
118	7.2	44	40.9
129	6.1	48	34.0
142	5.0	53	28.6
		57	22.3
		61	17.8
		67	13.6
		73	10.5

* Die Punkte wurden ab hier in die $k_{1\psi}$ -Berechnung einbezogen

farblos; die Thiiran-Abnahme setzte erst jetzt nennenswert ein. Nach 10 min

integrierte man 62.8% der 56-H in Trithiepanen, 32.0% in cis-Stilben. Nach der Induktionszeit betrug $k_{1\psi} (1.26 \pm 0.020)10^{-2} \text{ s}^{-1}$.

Tab.50. Reaktion von 56 (0.819 M) mit NaSC_6H_5 (6.03 mM) und S_8 (20.4 mM, links); Auftreten einer Induktionsperiode bei Umsetzung von 56 (0.826 Argon M) mit NaSC_6H_5 (5.66 mM) und S_8 (5.81 mM, rechts)

NaSC_6H_5		$\text{NaSC}_6\text{H}_5/\text{S}_8$	
Zeit (s)	% Thiiran	Zeit (s)	% Thiiran
0	100.0	0	100.0
12	86.7	12	96.0
25	73.5	30	96.0
35	59.7	43	84.0 **
45	51.1	54	74.4
55 *	40.8	64	67.6
87	34.2	74	57.9
101	31.5	84	48.8
119	29.0	95	43.4
138	24.0	110	34.6
152	22.3	121	30.6
172	20.6	133	25.9
190	19.0	147	21.9
219	17.4	163	18.5
236	15.7	180	15.0
261	13.6	195	12.1
284	12.5	215	8.7
308	10.9	231	7.5
		251	6.3

Zeit (s)	% Thiiran	Zeit (s)	% Thiiran
		287	4.6

* Zusatz von 3 mg S₈ nach diesem Meßpunkt

** Die Punkte wurden ab hier in die $k_{1\psi}$ -Berechnung einbezogen

19 Untersuchungen mit 2,2 - Diphenylthiiran (58)

19.1 Beispiel des Eigenzerfalls

1.000 g (0.471 mmol) mehrfach umkristallisiertes 58 mit Schmp. 43.5 - 44°C wurde in 5 ml argongesättigtem [D₆]DMSO gelöst und in 500 µl Portionen auf 9 NMR - Rohre verteilt. Vorversuche mit Mesitylen als Standard hatten gezeigt, daß 58 ohne Nebenprodukte zu 1,1 - Diphenylethylen und Schwefel zerfiel. Die Integrale der Thiiran - H und Olefin - H ergab addierten sich auch nach Monaten zu $100 \pm 5\%$. Aus der Integralsumme ließ sich der Thiiran - Anteil auch dann errechnen, wenn der Standard weggelassen wurde. Man vermied eine mögliche Gefahrenquelle katalytisch wirksamer Verunreinigungen.

Ein NMR - Rohr mit Thiiran - Lösung (0.785 M) wurde im Dunklen 30 min mit Argon gespült und abgeschmolzen. Man bewahrte, mit Alufolie umhüllt, bei 34°C im Thermostaten auf und bestimmte im Abstand von Tagen jeweils 58 und Olefin. Die Lösung blieb farblos. Bei ca. 55% Umsatz fiel ein großer, rhombischer S₈ - Kristall aus. %58 wurde nach $(F_T/F_T + F_O) \cdot 100$ berechnet (Tab.51). Das Resultat war $k_1 = (1.51 \pm 0.02)10^{-7} \text{ s}^{-1}$.

Tab.51. Thermolyse von 58 (0.785 M) in [D₆]DMSO unter Argon bei 34°C

Zeit	F _O	F _T	<u>58</u>	Zeit	F _O	F _T	<u>58</u>
d	mm	mm	%	d	mm	mm	%
0	--	--	100.0	30.8	73.9	132.8	64.3
0.22	1.8	132.8	98.7	34.8	95.0	133.5	58.4
0.75	4.8	125.3	96.3	41.9	90.0	119.8	57.1
2.86	7.8	130.6	94.4	47.8	108.3	125.7	53.7
4.15	11.1	138.5	92.4	54.9	127.6	135.9	51.6
5.76	13.5	121.4	90.0	61.9	133.0	110.3	45.3
7.76	13.7	110.2	88.9	68.9	146.6	99.8	40.5
9.83	25.4	138.0	84.5	75.8	150.8	90.5	37.5
12.8	24.0	116.8	83.0	82.8	173.4	87.2	33.5
15.8	38.5	150.0	79.6	94.3	231.8	92.5	28.5
19.1	44.9	131.9	74.6	104.2	179.0	56.4	24.0
21.9	48.1	134.9	73.7	112.8	179.6	47.3	20.9
26.8	63.9	132.3	67.4	126.8	137.2	30.7	18.3
				142.0	173.0	29.0	14.4

19.2 Versuch der Hemmung mit 2,4 - Dinitrochlorbenzol

Zum NMR - Rohr mit 500 µl 58 - Lösung gab man 100 µl der gelben Lösung von 47.8 mg (0.236 mmol) 2,4 - DNCIB in 1 ml [D₆]DMSO. Man begaste mit Argon und schmolz das Röhrchen ab. Nach einer Induktionszeit (1.11 d) wertete man nach erster Ordnung aus: $k_1 = (2.59 \pm 0.15) 10^{-6} \text{ s}^{-1}$

Tab.52. Thermischer Zerfall von 58 (0.785 M) in [D₆]DMSO unter Argon bei 34°C unter Einfluß von 39.3 mM 2,4 - Dinitrochlorbenzol

Zeit d	F _O mm	F _T mm	<u>58</u> %	Zeit d	F _O mm	F _T mm	<u>58</u> %
0	--	--	100.0	3.96	140.7	163.2	53.7
0.04	2.4	129.1	98.2	5.41	162.9	111.3	40.6
0.53	8.9	125.1	93.4	6.75	142.9	58.9	29.2
1.01	16.9	120.1	90.3	7.94	187.2	43.1	18.7
1.74 *	23.1	108.5	82.4	10.76	177.6	14.6	7.5
2.81	51.6	105.1	67.1	12.81	160.5	6.2	3.7

* Ab hier Auswertung nach 1.Ordnung

19.3 Nucleophile Katalyse mit Natriumthiophenolat oder Piperidin

a) 1.000 g (4.710 mmol) 58 und 126.7 mg (1.054 mmol) Mesitylen als Standard ergaben nach Lösen in 5 ml [D₆]DMSO und Verteilen 9 NMR - Proben a 500 µl. Man erwärmte eine Probe auf 34°C und bestimmte das Verhältnis der Integrale von 58 (δ 3.21) und Mesitylen (δ 2.18) zu 1.025 = 100%. Mit einer Pipette fügte man 175 µl der Lösung 13.46 mg 94.5 - proz. NaSC₆H₅ in 2 ml [D₆]DMSO zu. Beim Umschütteln stellte sich die rotbraune Farbe ein. Mit der Stoppuhr wurde die Thiiran - Abnahme verfolgt. Bei ca. 80% Umsatz fielen blaßgelbe S₈ - Kristalle aus. Nach 8 Halbwertszeiten (t_{1/2} ≈ 60 s) integrierte man 82% 1,1 - Diphenylethylen und 18% Oligomere gegen Mesitylen. $k_{1\psi} = (1.08 \pm 0.021)10^{-2} \text{ s}^{-1}$.

b) Eine 58 - Probe versetzte man mit 100 µl der Lösung von 33.52 mg Piperidin in 1 ml [D₆]DMSO (0.786 M 58, 65.5 mM Piperidin). Die Lösung färbte sich über grün und braun langsam dunkelrotbraun. Die Desulfurierung setzte sofort

ein, war aber erst nach 100 s nach 1.Ordnung auswertbar. Schwefel fiel nicht aus. Der Wasserpeak wanderte im Zuge der Reaktion um 0.5 ppm ins Tieffeld. Nach 2h integrierte man 83% Olefin und 17% Oligomere. $k_{1\psi} = (4.59 \pm 0.041)10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

Tab.53. S - Extrusion aus 58 (0.785 M) mit NaSC_6H_5 (1.8 mol%, links) oder Piperidin (8.0 mol%, rechts) bei 34°C in $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ unter Argon

NaSC_6H_5		Piperidin	
Zeit (s)	% Thiiran	Zeit (s)	% Thiiran
0	100.0	0	100.0
13	83.5	23	92.7
27	70.3	47	88.8
35	64.5	79	81.2
44	58.7	101	76.7 *
53	52.1	125	69.1
61	48.8	142	64.5
75	43.9	156	60.0
90	37.9	184	53.2
104	33.1	207	48.6
115	29.8	234	41.6
128	25.0	273	34.7
146	20.2	316	28.5
169	16.9	369	22.4
180	13.7	435	16.2
196	11.3	499	12.3
215	8.9	564	10.0
		623	6.9

* Die Punkte wurden ab hier in die $k_{1\psi}$ -Berechnung einbezogen

20 Entschwefelung von Tetraphenylthiiran (60)

Mit 25 mol% NaSC_6H_5

200.9 mg (551 μmol) analysenreines Tetraphenylthiiran (60) löste man im 50 ml Schlenk-Kolben unter Argon in 25 ml DMSO (Uvasol, argon-gesättigt) und thermostatisierte auf $34 \pm 0.3^\circ\text{C}$. Man spülte 15 5ml-Meßkölbchen mit Argon und gab in jedes 3-4 Tropfen Trifluoressigsäure. Die Entschwefelung startete man mit 19.61 mg 95-proz. NaSC_6H_5 (141 μmol aktives Thiophenolat). Es löste sich sofort mit moosgrüner Farbe, die bald in braun überging. In Abständen von ca. 1 min (zu Beginn der Reaktion) entnahm man mit einer 1000 μl Konstriktionsspipette ein Aliquot von 1 ml und pipettierte es in eines der 5 ml-Kölbchen. Die Lösung wurde farblos, man nahm die Zeit. Die Pipette spülte man mit CH_2Cl_2 ins Kölbchen und füllte auf 5 ml auf.

Die Extinktion des gebildeten Tetraphenylethylens bestimmte man bei 355 nm in 1mm-Küvetten. Den letzten Meßwert nahm man nach 15 Halbwertszeiten, da E_∞ für die kinetische Auswertung nötig war. Die Extinktion von 1 ml der Lösung von 551 μmol (183.2 mg) umkristallisierten Tetraphenylethylens in 25 ml DMSO, mit CH_2Cl_2 auf 5 ml aufgefüllt, betrug $E = 0.844$. E_∞ des Versuchs war 0.743, 88% Entschwefelung entsprechend. Man wertete aus nach $\ln(E_\infty - E_t / E_\infty) = -k \cdot t$.

Bei höherer Thiiran-Konzentration als hier beschrieben blieb das gebildete Olefin gegen Reaktionsende nicht mehr gelöst. Die Probenahme wurde dadurch ungenau.

Tab.54. Umsetzung von Tetraphenylthiiran (22.04 mM) mit NaSC₆H₅ (5.64 mM) in DMSO unter Argon bei 34°C

Zeit(s)	E _t 355	E _∞ - E _t /E _∞	ln (E _∞ - E _t /E _∞)
0	0.002	0.998	-0.002
59	0.137	0.838	-0.117
119	0.209	0.752	-0.284
213	0.269	0.681	-0.384
288	0.298	0.647	-0.435
368	0.339	0.598	-0.513
441	0.368	0.564	-0.572
528	0.388	0.540	-0.615
600	0.400	0.526	-0.642
720	0.418	0.505	-0.683
803	0.437	0.482	-0.729
903	0.455	0.461	-0.774
996	0.464	0.450	-0.798
1103	0.482	0.429	-0.846
1196	0.504	0.403	-0.909
360min	0.743	0.120	-2.120

k_{1p} wurde ab 441 s zu $4.3 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ berechnet. Division durch die molare Konzentration des Thiophenolats ergab $7.6 \cdot 10^{-2} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Eigenzerfall

200.4 mg (0.550 mmol) Tetraphenylthiiran wurden in 25 ml DMSO bei $34 \pm 0.3^\circ\text{C}$ gerührt. Im Abstand mehrerer Monate entnahm man 1 ml und bestimmte gebildetes Olefin (CH₂Cl₂/DMSO = 4:1).

Tab.54. Thermolyse von 22.0 mM Tetraphenylthiiran in DMSO unter Argon bei 34°C

Zeit(Monate)	E _t 355	%Olefin	%Thiiran
2.26	0.040	4.7	95.3
5.42	0.106	12.6	87.4
11.47	0.181	21.42	78.6

k_1 betrug $8.06 \cdot 10^{-9} s^{-1}$.

21 Charakterisierung von Polysulfid - Anionen

21.1 UV - spektroskopische Versuche

Na₂S₄ und S₈ in DMSO

10.4 mg (0.060 mmol) Na₂S₄ löste man unter Argon im 10 ml - Meßkölbchen in argon - gesättigtem DMSO (Uvasol). Von der tiefgrünen Lösung wurde ein UV - Spektrum aufgenommen (1cm - Küvette). In drei weiteren 10 ml - Kölbchen legte man 10.4 mg Na₂S₄ vor. Zusätzlich wog man 4.8 mg, 9.0 mg und 13.5 mg Schwefelblüte zu. Man füllte mit DMSO auf und schüttelte 2h bei 25°C. Die rotbraune Farbe vertiefte sich mit zunehmendem S - Gehalt; 13.5 mg S₈ gingen nicht vollständig in Lösung. UV - Spektren wurden nach Absetzen des Schwefels in 1cm - Küvetten aufgenommen.

Triphenylthiiran und Natriumthiophenolat in DMSO

31.5 mg (109 µmol) 59 wurden in 10 ml argon - gesättigtem DMSO gelöst. Man wog 2.45 mg 94 - proz. NaSC₆H₅ (17 µmol) zu. Nach 2h bei 25°C nahm man von der rotbraunen Lösung ein UV - Spektrum auf. Log E bei 617 nm betrug -0.91 und die Konzentration des Thiiran - S = $9.84 \cdot 10^{-4}$ M. Wenn man den Extinktions - Koeffizienten des S₃^{•-} mit SEEL⁹³⁾ zu $\epsilon = 4850 M^{-1}$

cm^{-1} annimmt, errechnet sich dessen Konzentration hier zu $2.54 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; 7.8% des Thiiran-S lagen als S_3^{2-} vor. S_6^{2-} absorbiert bei 475 nm mit $\epsilon = 3.8 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (nach SAWYER¹¹³). Log E bei 475 nm war -0.58; entsprechend $6.92 \cdot 10^{-5} \text{ M S}_6^{2-}$; dies wären 42% des Thiiran-S. In S_8^{2-} waren 34% S gebunden (log E = -0.78, $\epsilon = 4.0 \cdot 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ bei 492 nm¹¹³). Wegen der breiten Überlappung der Absorptionskurven handelt es sich um Maximal-Konzentrationen.

21.2 ^1H -NMR - Nachweis von Abfangprodukten

Reaktion von Natriumthiophenolat und Schwefel in DMSO. Polythiolat - Nachweis mit Methyljodid

107.5 mg 88-proz. NaSC_6H_5 (0.716 mmol) wurden in 1 ml $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ gemessen. ^1H -NMR: $\delta = 6.33 - 6.98$ (m, aromat.H), 7.21, 7.38 (2m, aromat.H, Diphenyldisulfid, ca. 10%).

Zu dieser Lösung gab man 50 mg (0.195 mmol) S_8 (Schwefelblüte) und ließ 2h stehen (mehrmaliges kräftiges Umschütteln). Danach war S_8 tief dunkelrotbraun bis auf einen kleinen Rest gelöst. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigte mit $\delta 7.05 - 7.58$ eine deutliche Tieffeldverschiebung aller aromatischen Protonen des Thiophenolats.

Nach 3h setzte man 235 mg (1.656 mmol) CH_3I zu. Die rotbraune Lösung wurde sofort farblos. Neben Thioanisol ($\delta 2.44$) fand man 6 weitere Singuletts im Bereich von $\delta 2 - 3$. ^1H -NMR: $\delta = 2.15$ (s, CH_3I); 2.39, 2.44, 2.50, 2.55, 2.63, 2.66 (6s, $\text{CH}_3 - \text{S}_x - \text{C}_6\text{H}_5$), 7.1 - 7.7 (m, aromat.H).

S_8 und Na_2S_4 , Na_2S , Piperidin mit CH_3I

Man ließ Schwefelblüte mit Na_2S_4 , Na_2S oder Piperidin 3h bei 25°C in 1 ml $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ reagieren und setzte einen Überschuß Methyljodid zu.

Einwagen	(mg)	S ₈	CH ₃ I
Na ₂ S ₄	94.3	32.8	230.0
Na ₂ S	86.8	67.3	468.0
Piperidin	110.2	76.5	228.0

Die ¹H-NMR-Spektren der farblosen Lösungen waren für Tetrasulfid und Sulfid identisch. ¹H-NMR: δ = 2.17 (s, CH₃I); 2.40, 2.58, 2.65, 2.68, 2.70 (5s, H₃C-S_x-CH₃).

Im Versuch mit Piperidin traten neben breiten -CH₂-Signalen bei δ 2.54-2.78 7 unterscheidbare Singulets auf: 2.54, 2.57, 2.63, 2.65, 2.69, 2.71, 2.78, H₃C-S_x-N(CH₂)₅.

Triphenylthiuran und NaSC₆H₅ mit CH₃I

125.0 mg (0.434 mmol) 59 und 7.69 mg (0.055 mmol) Tetramethylcyclobutandion als Standard wurden in 1 ml [D₆]DMSO gelöst. Man gab 67.7 mg 88-proz. NaSC₆H₅ (0.451 mmol) zu. Man ließ die dunkelrotbraune Lösung 5 min bei 25°C reagieren und versetzte mit 108.1 mg (0.762 mmol) CH₃I. 41% Methylidid wurden nicht verbraucht; 59% integrierte man als Methylphenylpolysulfide zwischen 2.3 und 3.0 ppm. Man identifizierte 5 der beim Versuch von NaSC₆H₅/S₈ und CH₃I beschriebenen Signale: δ 2.39, 2.43, 2.50, 2.55, 2.63. Dabei war Thioanisol (2.43) mit ca. 70% am intensivsten.

21.3 Präparative Isolierung von Abfangprodukten

Polysulfid - anionen und Methylidid

345 mg 88-proz. (2.30 mmol) Natriumthiophenolat wurden im 25 ml Schlenk-Kolben unter Argon in 10 ml DMSO (Argon) gelöst. Bei Zugabe von 78 mg (0.305 mmol) Schwefelblüte wurde die zuvor farblose Lösung tief dunkel-

rotbraun. Nach 14h Rühren bei 25°C war kein ungelöster Schwefel mehr erkennbar. Man tropfte rasch bis zur Entfärbung Methyljodid zu. Man verdünnte mit 50 ml CH_2Cl_2 , schüttelte zur Entfernung von DMSO 2-mal mit gesätt. Natriumchlorid-Lösung, 2-mal mit Wasser und trocknete über MgSO_4 . Nach Abdampfen des Lösungsmittels erhielt man 310 mg farbloses Öl mit üblem Thioanisol-Geruch. Plattenchromatographie mit CH_2Cl_2 /Cyclohexan (1:3) ergab 3 Fraktionen und 10 mg Schwefel nach Extraktion mit Methylenchlorid.

Zone 1: 183 mg farbloses Öl (R_F 0.80), das unverkennbar nach Thioanisol roch. Im ^1H -NMR-Spektrum fand man 70% der Methylsignale als Thioanisol (δ 2.44). Bei δ 2.50 und 2.55 waren zwei weitere Singulets erkennbar. Eine bessere Auftrennung gelang mit PDC nicht. Das MS dieses Gemischs zeigte u.a. Phenylmethyldisulfid an.

MS 21 (70eV, 30°C): m/z = 156 (100%, M^+), 141 (65%, $\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 109 (45%, $\text{M}^+ - \text{S} - \text{CH}_3$), 79 (42%, $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5$), 77 (26%, C_6H_5^+), 65 (23%, C_5H_5^+), 64 (19%, S_2^+), 47 (32%, $\text{S} - \text{CH}_3^+$). Bei 124 fand man das Signal des Thioanisolkations (10%).

Hochauflösung des Molekülpeaks 156, Referenzsignal 161.99041, Mass ratio 1.03836. Masse gefunden: 156.006, $\text{C}_7\text{H}_8\text{S}_2$ berechnet: 156.00675

Zone 2: Geruch, ^1H -NMR-Daten (δ 2.44, 6.8 – 7.3) und DC bewiesen Thioanisol (R_F 0.73), 60 mg.

Zone 3: Aus einer schwachen Zone (R_F 0.11) isolierte man 10 mg Öl; das MS deutete auf Methylphenyltrisulfid.

MS 22 (70 eV, 20 – 30°C): m/z = 188 (38%, M^+), 156 (18%, $\text{M}^+ - \text{S}$ oder $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{S} - \text{S} - \text{CH}_3^+$), 141 (53%, $\text{M}^+ - \text{S} - \text{CH}_3$), 109 (12%, $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{S}^+$), 77 (100%, C_6H_5^+), 64 (9%, S_2^+), 47 (9%, $\text{S} - \text{CH}_3^+$).

Metastabiler Peak bei $m_M = 141$, $m_T = 77$, d.h. aus $C_6H_5-S-S^+$ wird S_2 abgespalten.

Polysulfid - anionen mit 2,4 - Dinitrochlorbenzol

520 mg 90 - proz. $NaSC_6H_5$ (3.54 mmol) wurden in 10 ml DMSO (Argon - gesättigt, Luftausschluß) gelöst. Beim tropfenweisen Einrühren von 1.000 g (3.47 mmol) Triphenylthiiran (59) in 10 ml DMSO wurde die Reaktionslösung gelb, goldgelb, blaßgrün, grün, dunkelgrün, braungrün, braungrün - schwarz. Nach weiteren 2 min Rühren gab man 723 mg (3.56 mmol) festes 2,4 - Dinitrochlorbenzol zu, das sofort in Lösung ging. Nach ca. 30 s hellte sich die Lösung über braunorange nach orange auf. Nach etwa 5 min fiel ein gelber, feiner Niederschlag aus. Man ließ 4h bei 25°C stehen.

Die DMSO - Lösung wurde mit 60 ml MeOH versetzt und leicht gerührt. Der Niederschlag wurde abgesaugt und mit Ether gewaschen: 250 mg tiefgelbes pulveriges Bis(2,4 - Dinitrophenyl)disulfid¹⁴⁸⁾ (70), schwerlöslich in allen Lösungsmitteln. Die Substanz begann ab 260°C zu Sintern; unter Braunfärbung ab 300°C Zersetzung unter Schwärzung und Gasentwicklung.

Die orange Mutterlauge wurde im Vakuum von Methanol befreit. Man nahm in 60 ml Methylenchlorid auf und schüttelte DMSO mit gesätt. Natriumchlorid - Lösung. Man wusch 2 - mal mit Wasser und trocknete über $MgSO_4$. Nach Abziehen von CH_2Cl_2 erhielt man 1.63 g blaßgelbes Öl, das mit PDC aufgetrennt wurde (Essigester/Pentan 1:6).

Hauptprodukt war 69% Triphenylethylen (R_F 0.91); S_8 (R_F 0.95) war nicht nachweisbar. Von zwei gelben Zonen mit R_F 0.13 und 0.65 enthielt die erste weitere 50 mg 70, Ausb. zusammen 300 mg, 21% bezogen auf $NaSC_6H_5$.

(Prö 53)		5.257 mg Subst.; 6.947 mg CO ₂ , 0.730 mg H ₂ O;				
		3.265 mg Subst.; 0.370 ml N ₂ bei 22°C/733 Torr;				
		6.034 mg Subst.; 6.03 ml 0.005 M Ba(ClO ₄) ₂ .				
C ₁₂ H ₆ N ₄ O ₈ S ₂	Ber.	C	36.19	H	1.52	N 14.07 S 16.10
(398.2)	Gef.	C	36.06	H	1.55	N 12.65 S 16.02

Aus der zitronengelben Zone mit R_F 0.65 eluierte man mit CH₂Cl₂ 180 mg gelbes Öl, das mit Ethanol überschichtet wurde. Nach einigen Tagen fielen 100 mg gelbe Nadelchen, die aus Ethanol umkristallisiert wurden, Schmp. 85 – 87°C. Es handelte sich um 2,4 – Dinitrophenyl – phenyldisulfid (71), Lit. – Schmp. 86 – 87°C ¹⁴⁹).

(Prö 54)		3.481 mg Subst.; 5.924 mg CO ₂ , 0.830 mg H ₂ O;				
		2.649 mg Subst.; 0.227 ml N ₂ bei 23°C/728 Torr;				
		3.551 mg Subst.; 4.54 ml 0.005 M Ba(ClO ₄) ₂ .				
C ₁₂ H ₈ N ₂ O ₄ S ₂	Ber.	C	46.75	H	2.61	N 9.09 S 20.80
(308.3)	Gef.	C	46.44	H	2.67	N 9.47 S 20.50

MS 23 (20 eV, 80°C): m/z = 308 (43%, M⁺), 278 (2%, M⁺ – NO), 276 (3%, M⁺ – S), 243 (29%, M⁺ – 2S, –H), 198 (30%, C₆H₃N₂O₄S – H), 141 (20%, C₆H₅S₂⁺), 109 (100%, C₆H₅S⁺), 77 (20%, C₆H₅⁺).

Hochauflösung des Molekülpeaks 308: Referenzsignal 313.9839, Mass ratio 1.01945, m/z gefunden 307.993, m/z berechnet für C₁₂H₈N₂O₄S₂: 307.99256

Durch DC – Vergleich wurden 2,4 – Dinitrodiphenylsulfid (R_F 0.52) und Diphenyldisulfid (R_F 0.88) im Gemisch nachgewiesen. Ein farbloses Produkt mit R_F 0.31 wurde nicht identifiziert.

Bei umgekehrter Zugabeweise wurden 1.000 g (3.47 mmol) 59 in 15 ml DMSO (Argon) unter Luftausschluß vorgelegt. In fester Form gab man 529 mg

90 - proz. (3.60 mmol) NaSC_6H_5 zu. Dabei trat schnelle Verfärbung von grün nach braungrün ein; nach 5 min war die Lösung braunrotgrün. Man gab 732 mg (3.61 mmol) 2,4 - Dinitrochlorbenzol in fester Form zu. Die Lösung hellte sich nach 30 s auf; nach 5 min kamen 255 mg 70 (18%). Unsymmetrisches Disulfid 71 wurde wie oben beschrieben zu 8% isoliert.

5. Eine Sonderstellung nimmt cis - Stilbensulfid ein. Rasch und unabhängig vom Katalysator ergaben drei Moleküle ein cis - Stilben und ein 3,4,6,7 - Tetraphenyl - 1,2,5 - trithiepan. Freier Schwefel tritt nicht auf.
6. Die Tetraphenyltrithiepane bilden ein 3:1 Diastereomeren - Gemisch und liefern nach Disulfidspaltung und Acetylierung Bis(dithioester). Mechanistische Überlegungen, NMR - Spektren und eine Röntgenstrukturbestimmung bestätigen das Vorliegen von trans - Diphenylethan - Einheiten. Alle Phenylreste des meso - Trithiepan stehen äquatorial zum zentralen Siebenring, der die günstige Sesselsesselkonformation einnimmt.
7. Mechanistisch ist für die Reaktion des cis - Stilbensulfids das Auftreten von Disulfidbrücken und das des Phenylthiolats zu fordern. Der α - Effekt des Disulfid - Anions begünstigt den C - Angriff, während Monothiolat bevorzugt thiophil angreift. Der Mechanismus der Trithiepan - Bildung ist nicht voll geklärt.
8. Phenylierte Thiirane unterliegen auch bei bestmöglicher Reinigung einem Spontanzerfall in Olefin und Schwefel. Bei 34°C in [D₆]DMSO unter Argon beobachtet man Halbwertszeiten im Bereich von Jahren. Am weniger stabilen 2,2 - Diphenylthiiran durchgeführte Hemmversuche erbrachten keine Substanz, die den Eigenzerfall verlangsamt. Der Mechanismus des Spontanzerfalls ist nach wie vor unklar, obwohl dessen Klärung das ursprüngliche Ziel meiner Arbeit war.

LITERATUR

1. H.Staudinger, J.Sieewart, *Helv.Chim.Acta* 3, 833, 840 (1920).
2. U.Zoller, "Three - membered Rings Containing Sulfur" in *Small Ring Heterocycles, Part 1* (A.Hassner, Herausg.); Vol.42 von "The Chemistry of Heterocyclic Compounds" (A.Weißberger, E.C.Taylor, Herausg.), John Wiley & Sons 1983, 333.
3. J.D.Cox, *Tetrahedron* 19, 1175 (1963).
4. G.L.Cunningham, Jr., A.W.Boyd, R.J.Meyers, W.D.Gwinn, *J.Chem.Phys.* 19, 676 (1951).
5. L.A.Strait, R.Ketcham, D.Jamotkar, V.P.Shah, *J.Am.Chem.Soc.* 86, 4628 (1964).
6. A.V.Fokin, A.F.Kolomiets, *Russ.Chem.Reviews*, 45(1) (1976).
7. M.Ohta, A.Kondo, R.Ohi, *Nippon Kagaku Zasshi* 75, 985 (1954); *Chem.Abstr.*, 51, 14668 (1957).
8. S.Boileau, G.Champetier, P.Sigwalt, *J.Polym.Sci., Part C*, 16, 3021 (1968).
9. P.Sigwalt, *IUPAC Int.Symp.Macromol.Chem., Budapest, Hungary, 1969*, S.251 - 280; *Chem.Abstr.*, 77, 34954 (1972).
10. K.Furukawa, M.Nomura, R.Oda, *Bull.Inst.Chem.Res.Kyoto Univ.*, 28, 74 (1952); *Chem.Abstr.*, 46, 11105 (1952).
11. S.Penczek, R.Slajak, A.Duda, *Nature* 273, 738 (1978); A.Duda, S.Penczek, *Makromol.Chem.* 181, 995 (1980); S.Penczek, A.Duda, *Pure Appl.Chem.* 53, 1679 (1981).
12. A.V.Fokin, A.F.Kolomiets, T.J.Fedyushina, V.J.Shevchenko, *Dokl.Akad.Nauk SSSR, Engl.Transl.*, 237, 364 (1977);
13. W.Davies, W.E.Savidge, *J.Chem.Soc.*, 317 (1950); 774 (1951).
14. C.C.Culvenor, W.Davies, N.S.Heath, *ebenda*, 278 (1949); 282 (1949).

15. B.M.Trost, S.Ziman, J.Chem.Soc., Chem.Comm. 1969, 181.
16. N.P.Neureiter, F.G.Bordwell, J.Am.Chem.Soc. 81, 578 (1959).
17. a) A.Schönberg, L.v.Vargha, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 64, 1390 (1931); b) F.G.Bordwell, H.M.Andersen, B.M.Pitt, ebenda 76, 1082 (1954).
18. G.K.Helmkamp, D.J.Pettit, J.Org.Chem., 25, 1754 (1960); 29, 3258 (1964).
19. J.K.Wesemann, R.Williamson, J.L.Greene, Jun., P.B.Shevlin, J.Chem.Soc., Chem.Comm., 1973, 901.
20. Y.Hata, M.Watanabe, J.Am.Chem.Soc. 97, 2553 (1975).
21. W.H.Mueller, J.Org.Chem., 34, 2955 (1969).
22. S.S.Bhattacharjee, H.Ila, H.Junjappa, Synthesis 1984, 249.
23. C.O.Guss, D.L.Chamberlain, Jr., J.Am.Chem.Soc. 74, 1342 (1952).
24. D.Seyferth, W.Thronich, R.S.Marmor, W.E.Smith, J.Org.Chem. 37, 1537 (1972).
25. W.J.Middleton, E.G.Howard, W.H.Sharkey, J.Org.Chem., 1375 (1965).
26. J.M.Beiner, D.Lecadet, D.Paquer, A.Thuillier, Bull.Soc.Chim. France, 1983 (1973).
27. R.J.Bushby, M.D.Pollard, J.C.S. Perkin I 1979, 2401.
28. C.G.Moore, M.Porter, J.Chem.Soc. 1958, 2062.
29. E.P.Adams, K.N.Ayad, F.P.Doyle, D.O.Holland, W.H.Hunter J.H.C.Nayler, A.Queen, ebenda, 1960, 2665.
30. M.P.Schneider, M.Schnaithmann, J.Am.Chem.Soc., 101, 254 (1979).
31. Arbeitsberichte I.Kalwisch, Univ. München 1980, S.105.
32. Mitteil. von I.Kalwisch an Prof.R.Huisgen.
33. Arbeitsberichte Li Xingya, Univ.München 1980/81; a. S.5, b. S.31; c. S.62; d. S.94; e. S.83; f. J.Rapp Arbeitsbericht 1,

- S.9, 1985; g. Arbeitsbericht 6, S.121, 1987.
34. A.G.Sherwood, I.Safarik, B.Verkozy, G.Almadi, H.A.Wiebe, O.P.Strausz, J.Am.Chem.Soc. 101, 3000 (1979).
35. Übersicht: O.P.Strausz, Pure Appl.Chem., Suppl. 4, 165 (1971).
36. E.M.Lown, H.S.Sandhu, H.E.Gunning, O.P.Strausz, J.Am.Chem.Soc. 90, 7164 (1968).
37. A.van Roodselaar, J.Safarik, O.P.Strausz, Int.J.Chem.Kinet. 16, 899 (1984).
38. P.Fowles, M.de Sorigo, A.J.Yarwood, O.P.Strausz, H.E.Gunning J.Am.Chem.Soc. 89, 1352 (1967).
39. R.J.Donovan, D.Hussain, R.W.Fair, O.P.Strausz, H.E.Gunning, Trans.Faraday Soc. 66, 1635 (1970).
40. M.Green, E.M.Lown, O.P.Strausz, J.Am.Chem.Soc. 106, 6938 (1984).
41. E.Jakubowski, M.G.Ahmed, E.M.Lown, H.S.Sandhu, R.K.Gosavi, O.P.Strausz, J.Am.Chem.Soc. 94, 4094 (1972).
42. K.P.C.Vollhardt, R.G.Bergman, J.Am.Chem.Soc. 95, 7538 (1973).
43. E.Lutz, J. - F.Biellmann, Tetrahedron Lett. 26, 2789 (1985).
44. W.E.Parham, E.T.Harper, R.S.Berger, J.Am.Chem.Soc. 82, 4932 (1960).
45. W.E.Parham, V.J.Traynelis, ebenda 76, 4960 (1954).
46. H.E.Simmons, R.D.Vest, D.C.Blomstrom, J.R.Roland, T.L.Cairns, ebenda 84, 4746 (1962).
47. J.D.Loudon, L.B.Young, A.A.Robertson, J.Chem.Soc. 1964, 591.
48. H.Beyer, G.Wolter, Chem.Ber. 89, 1652 (1956).
49. J.Sandström, Arkiv Kemi 15, 195 (1960).
50. R.H.B.Galt, J.D.Loudon, J.Chem.Soc. 1959, 885.
51. R.H.B.Galt, J.D.Loudon, A.D.B.Sloan, ebenda 1958, 1588.
52. J.D.Loudon, A.D.B.Sloan, L.A.Summers, ebenda 1957, 3814.

53. A.Schönberg, M.B.E.Fayez, J.Org.Chem. 23, 104 (1958).
54. A.Schönberg, K. - H.Brosowski, E.Singer, Chem.Ber. 95, 1910 (1962).
55. R.Gleiter, G.Krennrich, D.Cremer, K.Yamamoto, J.Murata, J.Amer.Chem.Soc. 107, 6874 (1985).
56. M.Roth, P.Dubs, E.Gotschi, A.Eschenmoser, Helv.Chim.Acta 54, 710 (1971).
57. E.B.Knott, J.Chem.Soc. 1955, 916, 927.
58. J.D.Loudon, "Organic Sulfur Compounds", Vol.1 (Herausg. N.Kharash), Pergamon Press, Oxford, 1961, 299.
59. B.P.Stark, A.J.Duke, "Extrusion Reactions", Pergamon Press, Oxford, 1967, 91.
60. T. - K.Ng, T. - Y.Wong, N.C.Wong, Heterocycles 20, 1815 (1983).
61. W.L.F.Armarego, E.E.Turner, J.Chem.Soc. 1956, 1665.
62. R.A.Donia, J.A.Skotton, L.O.Bentz, G.E.P.Smith, J.Org.Chem. 14, 946 (1949).
63. F.Boberg, Annalen 683, 132 (1965).
64. C.G.Krespan, W.R.Brasen, J.Org.Chem. 27, 3995 (1962).
65. H.N.C.Wang, Heterocycles 20, 1815 (1983).
66. R.Helden, H.Wynberg, Tetrahedron Lett., 605 (1972).
67. G.W.Kutney, K.Turnbull, Chem.Rev. 82, 334 (1982).
68. M.R.Altamura, T.Hasselstrom, L.Long, Jr., J.Org.Chem. 28, 2438 (1963).
69. S.Kawamura, T.Horii, J.Tsurugi, ebenda 36, 3677 (1971).
70. H.Jenne, M.Becke - Goehring, Chem.Ber. 91, 1950 (1958); 96, 1131 (1963).
71. H.J.Backer, A.F.Tamsma, Recl.Trav.Chim.Pays - Bas 57 1183 (1938).

S.9, 1985; g. Arbeitsbericht 6, S.121, 1987.

34. A.G.Sherwood, I.Safarik, B.Verkozy, G.Almadi, H.A.Wiebe, O.P.Strausz, J.Am.Chem.Soc. 101, 3000 (1979).
35. Übersicht: O.P.Strausz, Pure Appl.Chem., Suppl. 4, 165 (1971).
36. E.M.Lown, H.S.Sandhu, H.E.Gunning, O.P.Strausz, J.Am.Chem.Soc. 90, 7164 (1968).
37. A.van Roodselaar, J.Safarik, O.P.Strausz, Int.J.Chem.Kinet. 16, 899 (1984).
38. P.Fowles, M.de Sorgo, A.J.Yarwood, O.P.Strausz, H.E.Gunning J.Am.Chem.Soc. 89, 1352 (1967).
39. R.J.Donovan, D.Hussain, R.W.Fair, O.P.Strausz, H.E.Gunning, Trans.Faraday Soc. 66, 1635 (1970).
40. M.Green, E.M.Lown, O.P.Strausz, J.Am.Chem.Soc. 106, 6938 (1984).
41. E.Jakubowski, M.G.Ahmed, E.M.Lown, H.S.Sandhu, R.K.Gosavi, O.P.Strausz, J.Am.Chem.Soc. 94, 4094 (1972).
42. K.P.C.Vollhardt, R.G.Bergman, J.Am.Chem.Soc. 95, 7538 (1973).
43. E.Lutz, J. - F.Biellmann, Tetrahedron Lett. 26, 2789 (1985).
44. W.E.Parham, E.T.Harper, R.S.Berger, J.Am.Chem.Soc. 82, 4932 (1960).
45. W.E.Parham, V.J.Traynelis, ebenda 76, 4960 (1954).
46. H.E.Simmons, R.D.Vest, D.C.Blomstrom, J.R.Roland, T.L.Cairns, ebenda 84, 4746 (1962).
47. J.D.Loudon, L.B.Young, A.A.Robertson, J.Chem.Soc. 1964, 591.
48. H.Beyer, G.Wolter, Chem.Ber. 89, 1652 (1956).
49. J.Sandström, Arkiv Kemi 15, 195 (1960).
50. R.H.B.Galt, J.D.Loudon, J.Chem.Soc. 1959, 885.
51. R.H.B.Galt, J.D.Loudon, A.D.B.Sloan, ebenda 1958, 1588.
52. J.D.Loudon, A.D.B.Sloan, L.A.Summers, ebenda 1957, 3814.

53. A.Schönberg, M.B.E.Fayez, J.Org.Chem. 23, 104 (1958).
54. A.Schönberg, K. - H.Brosowski, E.Singer, Chem.Ber. 95, 1910 (1962).
55. R.Gleiter, G.Krennrich, D.Cremer, K.Yamamoto, J.Murata, J.Amer.Chem.Soc. 107, 6874 (1985).
56. M.Roth, P.Dubs, E.Gotschi, A.Eschenmoser, Helv.Chim.Acta 54, 710 (1971).
57. E.B.Knott, J.Chem.Soc. 1955, 916, 927.
58. J.D.Loudon, "Organic Sulfur Compounds", Vol.1 (Herausg. N.Kharash), Pergamon Press, Oxford, 1961, 299.
59. B.P.Stark, A.J.Duke, "Extrusion Reactions", Pergamon Press, Oxford, 1967, 91.
60. T. - K.Ng, T. - Y.Wong, N.C.Wong, Heterocycles 20, 1815 (1983).
61. W.L.F.Armarego, E.E.Turner, J.Chem.Soc. 1956, 1665.
62. R.A.Donia, J.A.Skotton, L.O.Bentz, G.E.P.Smith, J.Org. Chem. 14, 946 (1949).
63. F.Boberg, Annalen 683, 132 (1965).
64. C.G.Krespan, W.R.Brasen, J.Org.Chem. 27, 3995 (1962).
65. H.N.C.Wang, Heterocycles 20, 1815 (1983).
66. R.Helden, H.Wynberg, Tetrahedron Lett., 605 (1972).
67. G.W.Kutney, K.Turnbull, Chem.Rev. 82, 334 (1982).
68. M.R.Altamura, T.Hasselstrom, L.Long, Jr., J.Org.Chem. 28, 2438 (1963).
69. S.Kawamura, T.Horii, J.Tsurugi, ebenda 36, 3677 (1971).
70. H.Jenne, M.Becke - Goehring, Chem.Ber. 91, 1950 (1958); 96, 1131 (1963).
71. H.J.Backer, A.F.Tamsma, Recl.Trav.Chim.Pays - Bas 57 1183 (1938).

72. D.N.Harpp, D.K.Ash, R.A.Smith, *J.Org.Chem.* 45, 5155 (1980).
73. D.N.Harpp, R.A.Smith, K.Steliou, *ebenda* 46, 2072 (1981).
74. D.N.Harpp, J.G.Gleason, *J.Am.Chem.Soc.* 93, 2437 (1971).
75. R.C.Fuson, C.C.Price, D.M.Burness, R.E.Foster, W.R.Hatchard, R.D.Lipscomb, *J.Org.Chem.* 11, 487 (1946).
76. W.Ando, Y.Kumamoto, T.Takata, *Tetrahedron Lett.* 26, 5187 (1985).
77. a) A.Holm, N.Harrit, N.H.Tonbro, *J.Am.Chem.Soc.* 97, 6197 (1975); b) A.Holm, J.J.Christiansen, C.Lohse, J.C.S., Perkin Tr.I, 960 (1979); A.Holm, L.Carlsen, E.Larsen, *J.Org.Chem.* 43, 4815 (1978).
78. R.Okazaki, K.Okawa, S.Wajiki, N.Inamoto, *Bull.Chem.Soc.Jap.* 44, 3167 (1971).
79. E.P.Janulis, A.J.Arduengo, *J.Am.Chem.Soc.* 105, 3563 (1983).
80. H.Alper, S.Calet, *Tetrahedron Lett.* 27, 3573 (1986).
81. A.Padwa, *Int.J.Sulfur Chem.*, B, 7, 331 (1972).
82. E.J.Corey, M.Chaykovsky, *J.Am.Chem.Soc.* 86, 1353 (1965).
83. R.Huisgen, C.Fulka, I.Kalwisch, X.Li, G.Mloston, J.R.Moran, A.Pröbstl, *Bull.Soc.Chim.Belg.* 93, 511 (1984).
84. C.A.Evans, *Aldrichimica Acta*, Vol.12, No.2, 23 (1979).
85. Y.Kichi, M.Aratani, H.Tanino, T.Fukayama, T.Goto, *J.Chem.Soc., Chem.Comm.*, 1972, 64.
86. H.Adkins, W.Zartman, C.R.Noller, F.M.Mc Millan, *Organic Syntheses*, Coll.Vol.II, 606 (1957).
87. M.Schmidt, G.Talsky, *Chem.Ber.* 90, 1673 (1957).
88. C.G.Overberger, M.T.O'Shangnessy, H.Shalit, *J.Am.Chem.Soc.* 71, 2661 (1949).
89. R.Kaiser, G.Gottschalk "Elementare Tests zur Beurteilung von

- Meßdaten", Bibliographisches Institut Mannheim/Wien/Zürich, 1972.
90. N.Kornblum, S.D.Boyd, N.Ono, J.Am.Chem.Soc. 96, 2580 (1974); R.C.Kerber, G.W.Urry, N.Kornblum, ebenda 87, 4520 (1965).
 91. O.Ito, M.Matsuda, ebenda 105, 1937 (1983).
 92. F.Feher, "Schwefel, Selen, Tellur" in G.Brauer "Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie", Band 1, 372, 376, 3.Auflage 1975, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart.
 93. Übersicht. F.Seel, H. - J.Güttler, G.Simon, A.Wieckowski, Pure & Applied Chem., Vol.49, 45 (1977).
 94. H.Kakiuchi, T.Iijima, H.Horie, Tetrahedron 35, 303 (1979).
 95. R.E.Davis, H.F.Naksbendi, J.Am.Chem.Soc. 84, 2085 (1962).
 96. W.G.Hodgson, S.A.Buckler, G.Peters, ebenda (85), 543 (1963).
 97. A.Michaelis, K.Luxembourg, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 28, 165 (1895).
 98. D.H.R.Barton, S.V.Ley, P.D.Magnus, J.C.S., Chem.Commun. 1975, 855.
 99. F.Seel, M.Wagner, Z.Naturforsch., B: Anorg.Chem., Org.Chem. 1985, 40 B(6), 762.
 100. I.F.Mc Ghie, W.A.Ross, F.I.Julietti, G.Swift, G.Usher, N.M. Waldron, B.E.Grimwood, Chem. and Ind. 1964, 460.
 101. U.Schmidt, "Isolation and Characterisation of Organic Sulfur Radicals and Radicalions" in "Organosulfur Chemistry" (Herausg. M.I.Janssen), John Wiley & Sons, New York 1967, 75.
 102. J.Kende, T.L.Pickering, A.V.Tobolsky, J.Am.Chem.Soc. 87, 5582 (1965).
 103. A.Bergson, Ark.Kemi. 18, 409 (1952).
 104. C.F.Geitner, Pharm. Annls 129, 350 (1864).
 105. O.Ruff, E.Geisel, Ber.dth.chem.Ges. 38, 2659 (1905).

106. W.Giggenbach, J.Inorg.Nucl.Chem., Vol.30., 3189 (1968);
H.Lux, S.Benninger, E.Böhm, Chem.Ber. 101, 2485 (1968).
107. F.Seel, H. - J.Güttler, Angew.Chem. 85, 416 (1973).
108. F.Seel, H. - J.Güttler, Z.Naturforsch. 30b, 88 (1975).
109. T.Chivers, I.Drummond, Inorg.Chem. 11, 2525 (1972);
J.Chem.Soc., Dalton Trans. 631, 1974.
110. A.Dietzel, Glastechn.Ber. 16, 293 (1938); G.Yamaguchi,
H.Matsushita, J.Chem.Soc.Jap., ind.chem.Sect. 54, 23 (1951).
111. P.Köhler, G.Winter, F.Seel, K. - P.Klos, Z.Naturforsch.
42b, 663 (1987).
112. F.Mondon, J.Electrochem.Soc. 132, 319 (1985).
113. R.Martin, W.Doub, I.Roberts, D.Sawyer, Inorg.Chem. 12,
1921 (1973).
114. R.D.Rauh, F.S.Shuker, I.M.Marston, S.B.Brummer, J.Inorg.
Nucl.Chem. 39, 1761 (1977).
115. R.Mayer, "Elemental Sulfur and its Reactions" in "Organic
Chemistry of Sulfur" (Herausg. S.Oae), Plenum Press, New York
1977, 33.
116. F.Feher, W.Kruse, Chem.Ber. 91, 2529 (1958).
117. H.J.Langer, I.B.Hyne, Can.J.Chem. 51, 3403 (1973).
118. G.R.Pettit, I.B.Douglas, R.A.Hill, ebenda 42, 2357 (1964).
119. D.Grant, I.R. van Wazer, J.Am.Chem.Soc. 86, 3012 (1964).
120. L.W.Hillen, R.L.Werner, J.Chromatographie 79, 318 (1973).
121. K.D.Hiller, B.Masloch, H.J.Möckel, Z.Anal.Chem. 280,
293 (1976).
122. M.Oki, K.Kobayashi, Bull.Chem.Soc.Japan 43, 1223 (197).
123. O.Foss, "Ionic Scission of the Sulfur - Sulfur Bond" in
"Organic Sulfur Compounds" (Herausg. N.Kharash), Pergamon Press,

- Oxford - London - New York - Paris, Vol.1, 83, (1961); L.Field, "Disulfides and Polysulfides" in "Organic Chemistry of Sulfur" (Herausg. S.Oae), Plenum Press, New York 1977, 357.
124. G.M.Whitesides, J.Houk, M.A.K.Patterson, J.Org.Chem. 48, 112 (1983).
125. S.Ehrenson, R.T.C.Brownlee, R.W.Taft, "Generalized Treatment of Substituent Effects in the Benzene Series. A Statistical Analysis by the Dual Substituent Equation" in "Progress in Physical Organic Chemistry", Vol.10, 1 - 78; M.Charton, "Electrical Effect Substituent Constants for Correlation Analysis", 120 (1973).
126. R.Steudel, Topics Curr.Chem. 102, 149 (1982).
127. P.D.Bartlett, G.Meguerian, J.Am.Chem.Soc. 78, 3710 (1956); P.D.Bartlett, E.F.Cox, R.E.Davis, ebenda 83, 103 (1961).
128. L.Field, C.H.Foster, J.Org.Chem. 27, 3995 (1962).
129. S.Kabuss, A.Lüttringhaus, H.Friebolin, R.Mecke, Z.Naturforsch. 21b, 320 (1966).
130. C.H.Bushweller, M.H.Gianni, "Stereodynamics of alcohols, ethers, thioethers and related compounds" in "The Chemistry of Functional Groups, Suppl.E" (Herausg. S.Patai), John Wiley & Sons, Inc. New York 1980, 1.Auflage, 215.
131. O.Foss, T.Reistad, Acta Chem.Scand. 11, 1427 (1957).
132. M.Hesse, H.Meier, B.Zeeh, "Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie", Thieme Verlag 1979, 160.
133. J.O.Edwards, R.G.Pearson, J.Am.Chem.Soc. 84, 16 (1962).
134. E.G.Sander, W.P.Jencks, ebenda 90, 6154 (1968).
135. H.Bock, U.Stein, A.Semkow, Chem.Ber. 113, 3208 (1980).
136. R.Ketcham, V.P.Shah, J.Am.Chem.Soc. 85, 229 (1963).
137. A.Schönberg, B.König, E.Singer, Chem.Ber. 100, 767 (1967).

138. G.L.Closs, R.A.Moss, J.Am.Chem.Soc. 86, 4042 (1964).
139. G.Lock, K.Stach, Chem.Ber. 76, 1256 (1943); J.Geittner, Dissertation Universität München 1973, 136.
140. J.B.Miller, J.Org.Chem. 24, 560 (1959).
141. B.S.Pedersen, S.Scheibye, N.H.Nilsson, S.O.Lawesson, Bull.Soc. Chim.Belg. 87, 223, 293 (1978).
142. J.Voss, "Methoden der Organischen Chemie", Houben - Weyl - Müller, 4.Auflage, Bd. 5/2a, 677 Thieme Verlag, Stuttgart 1977.
143. T.J.Wallace, A.Schriesheim, W.Bartok, J.Org.Chem. 28, 1311 (1963).
144. R.E.Buckles, N.G.Wheeler, Org.Syntheses, Coll.Vol.IV, 857 (1963).
145. N.Latif, J.Fathy, J.Org.Chem. 27, 1633 (1963).
146. D.H.R.Barton, M.J.Robson, J.Chem.Soc., Perkin 1, 1974, 1245.
147. F.Kehrmann, E.Bauer, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 29, 2364 (1896).
148. M.Claaß, Chem.Ber. 45, 753 (1912).
149. P.Jenkins, J.Am.Pharm.Assoc. 36, 261 (1947).

LEBENS LAUF

10.5.1958	geboren in München als Sohn von Leonhard Pröbstl, Postinspektor und Katharina Pröbstl
1964 – 1968	Grundschule Trudering, München
1968 – 1977	Math. nat. Maria – Theresia – Gymnasium, München
1977	Abitur
November 1977	Studium der Chemie an der Ludwig – Maximilians – Universität München
Mai 1980	Diplomchemiker Vorprüfung
Juli 1982	Diplomchemiker Hauptprüfung
September 1982 – Oktober 1983	Diplom – Arbeit unter Anleitung von Prof. Dr. R. Huisgen
seit November 1983	Doktorarbeit unter Anleitung von Prof. Dr. R. Huisgen; Tätigkeit als wissen – schaftlicher Angestellter auf Zeit

